



Excitation électrique locale de nanostructures plasmoniques par la pointe d'un microscope à effet tunnel

Benoit Rogez

► To cite this version:

Benoit Rogez. Excitation électrique locale de nanostructures plasmoniques par la pointe d'un microscope à effet tunnel. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112383 . tel-01249396

HAL Id: tel-01249396

<https://theses.hal.science/tel-01249396>

Submitted on 4 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 288 :
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire : Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO)

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Benoît ROGEZ

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Excitation électrique locale de nanostructures plasmoniques par la pointe d'un microscope à effet tunnel |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Date de soutenance : 16/12/2014

Composition du jury :

| | | | |
|----------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Directeur de thèse : | Gérald DUJARDIN | DRCE | (ISMO, CNRS-Université Paris Sud) |
| Rapporteurs : | Guillaume SCHULL Jérôme WENGER | CR1 CR1 | (IPCMS, CNRS-Université de Strasbourg) (Institut Fresnel, CNRS-Université d'Aix Marseille) |
| Examineurs : | Jean Luc DUVAIL Jean Jacques GREFFET Joachim KRENN | Prof. Prof. Prof.Dr. | (IMN, CNRS-Université de Nantes) (Institut d'Optique Graduate School, Palaiseau) (Institute of Physics, Karl Franzens University, Graz) |
| Membre invité : | Elizabeth BOER-DUCHEMIN MC | | (ISMO, CNRS-Université Paris Sud) |

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les personnes qui m'ont encadré au quotidien au cours de ma thèse. A commencer par mes deux directeurs de thèse, Geneviève Comtet et Gérald Dujardin, de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ma thèse dans l'équipe Nanosciences Moléculaires de l'ISMO. Je remercie en particulier Geneviève pour son encadrement et la rigueur qu'elle m'a enseignée au début de ma thèse, conseils sans lesquels il m'aurait été certainement difficile de gérer autant de projets en parallèle. Merci aussi à Gérald pour m'avoir encouragé lorsque je me suis penché sur le fonctionnement du STM à l'air car cela remettait en question plusieurs années de recherche du groupe.

Je souhaite aussi remercier mes encadrants non-officiels mais tout aussi impliqués dans le bon déroulement de ma thèse. Merci à Elizabeth Boer-Duchemin pour m'avoir appris les subtilités de l'utilisation des techniques de microscopie AFM et STM, et merci à Eric Le Moal pour ses éclaircissements dans le domaine de l'optique. Merci aussi à vous quatre pour avoir su vous rendre disponible tout au long de ma thèse et pour avoir relu et amélioré ce manuscrit.

J'adresse un remerciement spécial aux anciens non permanents, Yang Zhang et surtout Tao Wang, qui ont pris le temps de me former sur le montage expérimental et qui m'ont donné leurs astuces pour régler et réparer rapidement la manipe. Sans eux, ma prise en main du montage expérimental n'aurait pas été aussi rapide, ni aussi complète.

Enfin, merci aux autres membres de l'équipe Nanosciences Moléculaires Damien Riedel, Andrew Mayne, Georges Raseev, Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez et Damien Canneson pour les discussions très enrichissantes, et pas uniquement sur le plan scientifique, que nous avons pu avoir au cours de ces 3 ans et demi.

Je remercie évidemment les membres de mon jury : mes rapporteurs Guillaume Schull et Jerome Wenger et mes examinateurs Jean Jacques Greffet, Joachim Krenn et Jean Luc Duvail. Merci à eux d'avoir su se rendre disponibles non seulement pour venir assister à ma soutenance, mais surtout pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit.

Je remercie aussi tout particulièrement l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de cette thèse et sans lesquelles il m'aurait été impossible d'obtenir les très beaux résultats présentés dans ce manuscrit.

Tout d'abord, merci aux chimistes qui ont su s'adapter pour synthétiser des nanostructures adaptées à l'excitation STM. Merci à Jean Luc Duvail, Bernard Humbert et Alexandre Garreau pour la synthèse des nanofils d'or et à Guy Louarn et Dominique Barchiesi pour l'aide apportée sur la simulation. Merci à Katharina Al-Shamery et Rebecca Horeis pour la synthèse des nanofibres organiques. Merci à Yong Hee-Lee et Heejun Yang pour les échantillons de graphène et à Sandrine Leveque Fort pour m'avoir autorisé à squatter sa manipe plusieurs jours afin d'effectuer toutes les mesures nécessaires. Merci aussi à Christophe David et Fabrice Charra pour les recettes de gravure de pointes STM.

Ensuite, merci aux services techniques de l'ISMO pour leur réactivité et leur créativité sans lesquelles cette thèse aurait très vite été limitée par les capacités du montage expérimental. Je remercie en particulier Eric Bouisset, Raymond Vasquez, Andre Szvec et les autres membres du bureau étude et conception mécanique pour avoir rendu possible les différentes améliorations sur le montage expérimental. Je remercie également Laurent Berger et Marc Hilaire du service électronique pour le temps passé à la réalisation (et surtout aux tests !) du système de gravure de pointes STM. Merci aussi à Christophe Charrière et Julien Vincent pour les conseils et les réparations.

Je remercie aussi Philippe Brechignac (ancien directeur) et Bernard Bourguignon (directeur actuel) de l'ISMO de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je remercie aussi les services administratifs du laboratoire, Marie Claire Paul, Stéhanie Delhayé, Chantal Cuissard, Bernadette Rome et Valérie Martineau pour leur efficacité. En s'occupant d'une bonne partie des démarches administratives liées aux conférences et aux achats de matériel, elles permettent aux doctorants de passer plus de temps à s'occuper de science. Merci aussi à Martine Basset, secrétaire de l'EDOM, pour son accueil et sa bonne humeur.

Enfin, un remerciement spécial à tous les doctorants du bureau 59 (et d'ailleurs) que j'ai pu croiser au cours de ma thèse. Merci aux anciens, Tao Wang, Yang Zhang, Tamara Ovramenko, Hatem Labidi, Géraldine Féraud, Hela Friha, Raphael Thon et Emilie Bulard pour m'avoir accueilli et aux « nouveaux », Mayssa Yengui, Rachid Tchalala, Mali Zhao, Shuiyan Cao, Nicolas Lamarre, Viet Tiep Phung et Thi Kim Cuong Le pour avoir contribué à la bonne humeur dans le bureau des doctorants.

Merci enfin à ma famille et amis qui m'ont soutenu au cours de ma thèse et qui se sont déplacés pour assister à ma soutenance.

Sommaire

| | Page |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction | 1 |
| I) Contexte de la thèse. | 2 |
| I.A) Plasmonique pour la détection de molécules. | 2 |
| I.B) Plasmonique et microélectronique. | 2 |
| I.C) Excitation de plasmons de surface en champ lointain. | 3 |
| I.D) Excitation locale de plasmons de surface. | 4 |
| I.E) L'utilisation du STM pour exciter des dispositifs plasmoniques. | 4 |
| II) Organisation du manuscrit. | 6 |
| Chapitre 1 : Généralités | 13 |
| 1.I) Plasmons de surface. | 14 |
| 1.I.A) Généralités sur les plasmons de surface. | 14 |
| 1.I.B) Microscopie de fuites radiatives. | 17 |
| 1.II) Imagerie du plan de Fourier. | 20 |
| Chapitre 2 : Dispositifs et développements instrumentaux | 25 |
| 2.I) Dispositif instrumental principal. | 26 |
| 2.I.A) Excitation des plasmons de surface : le microscope à effet tunnel. | 26 |
| 2.I.B) Imagerie des plasmons de surface : le microscope optique inversé. | 27 |
| 2.II) Développement instrumental. | 32 |
| 2.II.A) La platine piezo-électrique XY. | 32 |
| 2.II.B) Résolution spatiale des spectres en longueur d'onde. | 33 |
| 2.II.C) Mesure de spectres en simultané. | 35 |
| 2.II.D) Résolution du plan de Fourier. | 37 |
| 2.II.E) Imagerie du plan de Fourier résolu spatialement. | 40 |
| 2.III) Dispositif instrumental secondaire. | 42 |
| 2.IV) Fabrication des échantillons. | 42 |
| Chapitre 3 : Microscope à effet tunnel à l'air et émission de lumière sous pointe | 47 |
| 3.I) Introduction. | 48 |
| 3.II) Les différents régimes du STM à l'air. | 49 |
| 3.II.A) Dispositifs expérimentaux. | 49 |
| 3.II.B) Les différents régimes de fonctionnement observés. | 50 |
| 3.II.C) Quelques remarques sur les régimes courant oscillants. | 54 |
| 3.II.D) Relation entre la tension appliquée et la nature du régime STM observé. | 56 |
| 3.II.E) Un modèle pour le régime courant oscillant périodique. | 57 |
| 3.II.F) Expériences complémentaires. | 62 |
| 3.II.F) Peut-on s'affranchir de l'eau ? | 63 |
| 3.II.H) Résumé. | 65 |
| 3.III) Excitation de plasmons et émission de lumière sous pointe STM. | 67 |
| 3.III.A) Intérêt du régime oscillant pour l'excitation de plasmons et l'émission de lumière sous pointe. | 67 |
| 3.III.B) Influence de la tension et du courant utilisés. | 68 |
| 3.III.C) L'émission de lumière dans les régimes courant oscillant. | 70 |
| 3.IV) Conclusion. | 73 |

| | Page |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 4 : Excitation par STM des plasmons de surface propagatifs d'un film d'argent | 77 |
| 4.I) Introduction. | 78 |
| 4.II) Utilisation de l'argent. | 78 |
| 4.II.A) Intérêt d'utiliser l'argent. | 78 |
| 4.II.B) Impact du soufre. | 80 |
| 4.II.C) Effet de l'eau. | 81 |
| 4.III) Excitation des plasmons de surface de l'argent par STM. | 83 |
| 4.III.A) Nature des plasmons excités par STM. | 84 |
| 4.III.B) Longueur de propagation. | 86 |
| 4.III.C) Plan de Fourier. | 87 |
| 4.III.D) Spectres en longueur d'onde. | 89 |
| 4.IV) Conclusion. | 91 |
| Chapitre 5 : Nanofil d'or sur film d'or : Contrôle de la directivité des plasmons de surface propagatifs | 95 |
| 5.I) Contexte et motivations. | 96 |
| 5.II) Synthèse et caractérisation des nanofils d'or. | 97 |
| 5.III) Excitation électrique locale du nanofil d'or par STM et directivité des plasmons de surface propagatifs sur le film d'or. | 100 |
| 5.III.A) Cas polychromatique, émission directive. | 100 |
| 5.III.B) Cas monochromatique, émission isotrope et structurée. | 102 |
| 5.IV) Le nanofil d'or, un résonateur Fabry-Pérot ? | 104 |
| 5.IV.A) Explication du modèle. | 104 |
| 5.IV.B) Les limites du modèle Fabry-Pérot. | 107 |
| 5.V) Modèle du réseau d'antennes linéaire continu. | 109 |
| 5.V.A) Explication du modèle. | 109 |
| 5.V.B) Résultats. | 110 |
| 5.V.C) Comment expliquer la directivité observée dans le cas polychromatique? | 113 |
| 5.VI) Conclusion. | 116 |
| Chapitre 6 : Nanofibre organique sur film métallique : Couplage plasmons-excitons | 121 |
| 6.I) Contexte et motivations. | 122 |
| 6.II) Synthèse et caractérisation des nanofibres organiques. | 123 |
| 6.III) Couplage entre la fluorescence des nanofibres et les plasmons de surface propagatifs du Film. | 125 |
| 6.III.A) Nanofibres déposées sur verre. | 125 |
| 6.III.B) Nanofibres déposées sur un film d'or. | 127 |
| 6.IV) Excitation des plasmons de surface par STM, interactions avec les nanofibres. | 135 |
| 6.IV.A) Couplage entre les plasmons de surface excités par STM et les excitons des nanofibres. | 135 |
| 6.IV.B) Couplage entre les plasmons de surface du film et les modes plasmoniques guidés des nanofibres. | 137 |
| 6.IV.C) Diffusion hors plan des plasmons de surface par les nanofibres, phénomène d'interférences dans le plan de Fourier. | 141 |
| 6.V) Conclusion. | 147 |

| | Page |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 7 : Dynamique de fluorescence de quantum dots colloïdaux individuels déposés sur graphène | 151 |
| 7.I) Contexte et motivations. | 152 |
| 7.II) Aspects expérimentaux. | 153 |
| 7.III.A) Préparation et caractérisation des échantillons. | 153 |
| 7.III.B) Dispositifs expérimentaux. | 154 |
| 7.III) Caractérisation optique des Qdots et du graphène. | 155 |
| 7.III.A) Spectre en émission. | 155 |
| 7.III.B) Temps de vie. | 157 |
| 7.IV) Scintillement. | 158 |
| 7.IV.A) Effet du graphène sur la dynamique de scintillement. | 158 |
| 7.IV.B) Relation entre temps de vie et dynamique de scintillement. | 161 |
| 7.V) Conclusion. | 162 |
| Conclusion et perspectives | 167 |
| Annexe A : Gravure et caractérisation des pointes STM en tungstène | 173 |
| A.1) Introduction. | 174 |
| A.2) Généralités sur la gravure des pointes STM en tungstène. | 175 |
| A.3) Méthode de gravure par courant alternatif. | 176 |
| A.4) Méthode de gravure par courant continu. | 179 |
| A.5) Influence des paramètres expérimentaux sur la forme de la pointe obtenue. | 183 |
| A.6) Résumé. | 184 |

Introduction

I) Contexte de la thèse.

Les plasmons de surface sont l'association (1) d'une onde électromagnétique se propageant à l'interface entre un métal, le plus souvent l'or ou l'argent, et un milieu diélectrique comme l'air, l'eau ou le verre et (2) d'un mode d'oscillation collectif des électrons à la surface du métal [1]. Ces plasmons de surface permettent de confiner le champ électromagnétique à des dimensions très sub-longueur d'onde pouvant atteindre la dizaine de nanomètres dans le cas des nanoparticules. De plus, ils sont associés à une exaltation locale du champ électromagnétique de plusieurs ordres de grandeur [2]. Les récents développements des techniques de fabrication, lithographie optique ou électronique, et de synthèse chimique de nano-objets en or (nanobâtonnets [3], nanofils [4], [5], nanotriangles [6], [7],...) ont permis la diversification des structures plasmoniques réalisables, et donc la diversification de leur utilisation. Ainsi, depuis quelques années, de nouveaux débouchés pour la plasmonique apparaissent, tels que la détection de molécules uniques, les circuits plasmoniques pour l'optoélectronique, l'amélioration des cellules solaires [8]...

I.A) Plasmonique pour la détection de molécules.

Un domaine dans lequel la plasmonique est déjà largement répandue [9], avec l'existence de dispositifs commerciaux [10], [11], concerne la détection de molécules. Dans ce cas, on utilise le fait que, de par le confinement et l'amplification importante du champ électromagnétique, les plasmons de surface sont très sensibles à la permittivité diélectrique locale du milieu situé à proximité immédiate de l'interface métal-diélectrique. En structurant et en fonctionnalisant correctement la surface métallique, il est ainsi possible de détecter l'attachement d'une catégorie de molécules déterminée sur la surface [9], [12], [13], ou le rapport de population entre 2 types de molécules [14]. En utilisant des plasmons de surface localisés dans des ouvertures nanométriques [15], [16] ou à proximité de nanoparticules [17]–[19], on peut même détecter la présence d'une molécule unique.

Il est aussi possible, en suivant l'évolution du signal au cours du temps, de remonter à des caractéristiques physico-chimiques de la molécule étudiée sans avoir besoin de recourir à un marqueur fluorescent. Ainsi, on peut déterminer l'affinité chimique d'une molécule avec le récepteur déposé sur la surface ainsi que ses vitesses d'attachement et de détachement [20], [21], ce qui représente un enjeu important en biologie par exemple.

I.B) Plasmonique et microélectronique.

Dans le domaine de l'informatique, la nanoplasmonique est une des solutions envisagées pour dépasser les limitations actuelles de la micro-électronique. En effet, depuis quelques années, il devient de plus en plus difficile de réduire la dimension des processeurs en suivant la loi de Moore. Cette difficulté vient principalement du fait que, même avec le recours à des oxydes ayant une constante diélectrique élevée (high-k), l'épaisseur de l'oxyde de grille des transistors actuels (technologies 22 et 14 nm) est d'à peine quelques atomes [22], [23]. Or, dans ces conditions, il devient possible pour les électrons de traverser cet oxyde de grille par effet tunnel, et le moindre défaut peut occasionner un contact électrique entre la grille et le canal de conduction, et rendre le transistor inutilisable.

Une possibilité pour améliorer les capacités des transistors serait d'augmenter leur fréquence. Cependant, dans le cas des transistors électroniques, cette fréquence est limitée par les effets capacitifs et l'échauffement à quelques GHz. Une solution serait d'abandonner les transistors électroniques et d'utiliser la lumière visible qui atteint des fréquences supérieures. C'est le cas de la lumière qui atteint des fréquences de l'ordre de la centaine de THz dans le domaine du visible. L'utilisation de la lumière dans des dispositifs commerciaux présente cependant un inconvénient de taille qui est la limite de diffraction. Ainsi, la taille minimale d'un dispositif photonique est de l'ordre de la longueur d'onde, c'est-à-dire de quelques 100 nm à 1 μ m. L'augmentation dans la fréquence, d'un facteur 100 à 1000, s'accompagnerait donc d'une augmentation de la dimension des dispositifs d'un facteur 100.

La nanoplasmonique apparaît alors comme une solution alternative intéressante, combinant les fréquences élevées de la photonique, tout en permettant un confinement important du champ électromagnétique, donc la fabrication de dispositifs actifs de dimension inférieure à 100 nm.

Dans ce contexte, de nombreux dispositifs ont été développés afin de pouvoir guider [24] et diriger [25], [26] ces plasmons de surface sur de longues distances pouvant atteindre le mm [27]–[30]. Pour atteindre de telles distances de propagation, ces dispositifs s'appuient soit sur des géométries particulières limitent la proportion du champ des plasmons présent dans le métal (à l'origine des pertes) [29], [30], soit sur des guides actifs qui compensent les pertes propagatives [27], [28]. Des systèmes plus complexes, permettant le traitement de l'information comme des séparateurs de faisceau, des interféromètres, des filtres [31], [32] ou le contrôle des propriétés des plasmons grâce à des cristaux plasmoniques [33] ont eux aussi été mis au point. D'autre part, l'amélioration des nano-antennes plasmoniques qui couplent plasmons et photons [34], [35] pourrait permettre aux circuits plasmoniques de jouer un rôle d'interface entre circuits purement électroniques et circuits purement photoniques.

I.C) Excitation de plasmons de surface en champ lointain.

La plupart de ces études ont été réalisées via une excitation optique en champ lointain, à l'aide d'une source lumineuse comme un laser. Cette excitation en champ lointain n'est toutefois pas la plus appropriée pour l'excitation de plasmons de surface propagatifs puisqu'il est impossible de coupler directement un photon se propageant dans l'air à un plasmon se propageant sur une interface métal/air lisse. Pour assurer le couplage, il faut trouver un moyen de fournir au photon un supplément de vecteur d'onde. Pour ce faire, on peut utiliser un matériau d'indice élevé comme le verre (configuration d'Otto [36] ou de Kretschmann [37]), un réseau lithographié à la surface du métal [38], ou un défaut ponctuel, comme une nanoparticule, déposé sur la surface [39].

De plus, ces méthodes d'excitation optiques ont toutes le même inconvénient, puisque, se basant sur une source optique, leur résolution est limitée par la diffraction. Il y a donc un problème de désaccord de taille entre la source d'excitation, qui est limitée par la diffraction à des dimensions de l'ordre de quelques centaines de nanomètres voire du micromètre, et les nanostructures plasmoniques, qui ne mesurent qu'une dizaine voire une centaine de nanomètres. Il semble donc judicieux de chercher des sources d'excitation locales de plasmons de surface dont l'extension spatiale soit du même ordre de grandeur que les nanostructures utilisées.

I.D) Excitation locale de plasmons de surface.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour réduire la dimension des sources d'excitation des plasmons de surface. La première consiste à utiliser des dispositifs qui concentrent la lumière à des dimensions très inférieures à la longueur d'onde comme le microscope optique en champ proche (SNOM). Deux géométries peuvent alors être utilisées. Soit on utilise une pointe métallique positionnée à quelques nanomètres de la surface et éclairée en champ lointain (apertureless SNOM) [40]. Dans ce cas, la pointe métallique agit comme une nano-antenne plasmonique qui concentre le champ électromagnétique à son extrémité. Soit on utilise une fibre optique étirée de manière à ce que son extrémité atteigne une dimension sub-longueur d'onde dans laquelle on injecte un faisceau laser (aperture SNOM) [41]. Le champ évanescent à l'extrémité de la fibre est alors équivalent à un dipôle parallèle à l'interface. On peut aussi positionner à l'extrémité de ce SNOM avec ouverture un émetteur fluorescent [42] afin d'obtenir une source de plasmons uniques. Dans ce cas, la proximité de la source avec la surface permet un couplage par ondes évanescentes, et la résolution peut atteindre la dizaine de nanomètres [43]. Toutefois, ces méthodes d'excitation ont toujours besoin d'une source lumineuse externe et elles restent sujettes à la présence d'un fond parasite issu de cette source.

Pour s'affranchir de ce bruit de fond parasite, une possibilité est d'utiliser une source électronique, comme un faisceau d'électrons énergétiques délivré par un microscope électronique [44]. La résolution est alors celle du microscope électronique, et peut facilement descendre en dessous de la dizaine de nanomètres [45]. On peut alors exciter aussi des plasmons de surface propagatifs [46]–[48] ou des nanostructures plasmoniques [48]–[50]. Dans ce cas, l'excitation des plasmons est attribuée à un phénomène de cathodoluminescence. Cette technique présente toutefois l'inconvénient d'utiliser une source d'électrons de haute énergie (quelques keV), donc une tension élevée, et de ne fonctionner que sous vide ce qui est contraignant si l'on souhaite utiliser facilement cette source dans des dispositifs. D'autre part, la détection des photons se faisant du côté de la source, il n'est pas possible de détecter les plasmons de surface propagatifs à moins de structurer la surface [46].

I.E) L'utilisation du STM pour exciter des dispositifs plasmoniques.

Une possibilité pour résoudre ce problème de source haute tension est d'utiliser des électrons de basse énergie (quelques eV) comme ceux fournis par un microscope à effet tunnel. La première observation de l'émission de lumière dans une jonction tunnel date de 1976. En appliquant une différence de potentiel à une jonction planaire Al/Al₂O₃/Au ou Al/Al₂O₃/Ag, Lambe et McCarthy [51] observent une émission de lumière dont la distribution spectrale dépend de la nature du métal (Au ou Ag) et de la tension appliquée (de l'ordre de quelques Volts). En 1989, Gimzewski et al. [52] reproduisent l'expérience avec un microscope à effet tunnel sous vide et une surface d'argent. Ils estiment que cette lumière a pour origine un mode plasmonique localisé entre la pointe et la surface métallique appelé mode de gap plasmon.

Dès lors, de nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre plus en détail le mécanisme de luminescence sous pointe STM sous vide sur des surfaces métalliques [52]–[56], des semi-conducteurs [57], [58], ou des molécules sur surface [59]–[62]. Jusqu'à présent, peu de

nanostructures plasmoniques, et seulement des nanostructures de petite taille ($< 5\text{nm}$) ont été étudiées [63], [64]. En effet, le fonctionnement du STM sous vide est bien adapté à l'étude de surfaces planes, de molécules ou de petites nanostructures ($< 5\text{nm}$). Pour de plus grosses nanostructures, l'utilisation du STM sous vide devient difficile [65]. De plus, la détection des photons étant effectuée du côté de la pointe STM, il n'est pas possible de détecter les plasmons propagatifs. Ces expériences ont toutefois permis de montrer que cette luminescence est le fait des électrons traversant la jonction par effet tunnel inélastique qui se couplent au mode de gap plasmon. La résolution n'est alors limitée que par l'extension de ce mode de gap plasmon localisé sous la pointe STM et peut atteindre la dizaine de nanomètres.

Récemment, l'utilisation d'un microscope à effet tunnel fonctionnant à l'air et couplé à un microscope optique [66], [67] a permis de détecter à la fois les modes de gap plasmon excités sous la pointe STM, et les pertes radiatives des plasmons de surface propagatifs à travers le substrat en verre d'indice élevé ($n > 1$). Dans le cas de films d'or continus, il a ainsi été confirmé que l'excitation par STM était assimilable à une excitation par un dipôle vertical donnant lieu à une émission isotrope de plasmons de surface propagatifs [66]. La possibilité de collecter aussi bien la distribution spatiale (plan réel) qu'angulaire (plan de Fourier) de la lumière émise a de plus permis la caractérisation de nanostructures plasmoniques déposées sur ITO (un oxyde transparent conducteur) comme des nanofils [67], des nanotriangles [7], ou des lentilles plasmoniques [68]. L'ensemble de ces études a été facilité par la possibilité d'imager des nanostructures de grande taille ($\sim 100\text{ nm}$) avec un STM fonctionnant à l'air. Cependant, le fonctionnement exact du STM à l'air n'a encore jamais été élucidé. Ainsi certains comportements inattendus, comme la possibilité d'imager des molécules déposées sur des surface à priori isolantes [69], [70], ont déjà été rapportés.

II) Organisation du manuscrit.

Cette thèse porte sur la compréhension du phénomène d'excitation électrique locale de plasmons de surface à l'aide d'une pointe de microscope à effet tunnel (STM) fonctionnant à l'air et sur l'utilisation de ces plasmons de surface excités par STM.

Dans le chapitre 1, nous donnons quelques bases théoriques sur la physique des plasmons de surface propagatifs, la méthode de microscopie de fuites radiatives et l'imagerie du plan de Fourier.

Le chapitre 2 donne une description des différents composants du dispositif expérimental permettant l'excitation par STM et la collecte des plasmons de surface. Nous présentons ensuite les différentes améliorations apportées à ce dispositif expérimental au cours de ma thèse, sans lesquelles nombre des résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient pu être obtenus. A la fin du chapitre, nous abordons brièvement la fabrication des échantillons.

Le chapitre 3 est dédié au fonctionnement du microscope à effet tunnel fonctionnant à l'air ainsi qu'à l'origine de l'émission de lumière sous pointe STM. La présence d'eau adsorbée sur la surface de la pointe STM et de l'échantillon rend le fonctionnement du STM à l'air différent du fonctionnement du STM sous vide. En particulier, aux tensions utilisées pour l'excitation de plasmons de surface (entre 1,5 et 4 V), le courant traversant la jonction n'est plus un courant tunnel mais un courant d'origine majoritairement électrochimique. Ceci induit un régime de fonctionnement du STM caractérisé par des oscillations périodiques de la pointe STM. C'est ce régime oscillant qui permet l'excitation de plasmons suivant des mécanismes qui seront décrits en détail dans ce chapitre.

Dans le chapitre 4, nous étudions le cas de l'excitation de plasmons de surface sur un film d'argent. L'utilisation de l'argent présente un certain nombre de contraintes, liées notamment à la réactivité de l'argent métal vis-à-vis des composés soufrés, et à la possibilité d'initier des réactions de dissolution du film d'argent sous la pointe STM. Une fois les mesures prises pour limiter l'impact de ces phénomènes, il est possible d'exciter, grâce au STM, des plasmons de surface localisés sous la pointe STM (modes de gap plasmons) ainsi que des plasmons de surface propagatifs sur le film d'argent. Nous montrons que ces plasmons de surface excités par STM sur un film d'argent peuvent atteindre des énergies plus élevées (jusqu'à 0,7 eV) que les plasmons de surface excités par STM sur un film d'or. Les caractéristiques spectrales de ces plasmons sont toutefois très dépendantes de la nature chimique de la pointe STM.

Les chapitres 5 à 7 présentent des expériences préalables à l'étude de nanostructures à 1 dimension (1D) hybrides couplant plasmons et excitons. Dans le chapitre 5 sont présentés les résultats obtenus lors de l'excitation de plasmons de surface par STM sur un nanofil d'or déposé sur un film d'or. La présence du nanofil d'or est ainsi à l'origine d'une émission dirigée de plasmons de surface propagatifs. Nous discutons ensuite de l'origine de cette directivité, et nous montrons que, contrairement au cas des nanofils déposés sur verre, il n'est pas possible de modéliser un nanofil déposé sur film d'or par un résonateur Fabry-Pérot. Un autre modèle, assimilant le nanofil d'or à un réseau d'antennes dipolaires, est proposé et permet de retrouver, de manière au moins qualitative, la majorité des comportements observés.

Le chapitre 6 traite du couplage entre des nanofibres organiques fluorescentes (partie excitonique) et un film métallique d'or ou d'argent. Dans un premier temps, l'excitation optique de

ces nanofibres permet de mettre en évidence la désexcitation par fluorescence de ces nanofibres dans des modes plasmoniques guidés à l'interface entre la nanofibre et le film métallique. Ces modes guidés, qui ne reposent pas sur les caractéristiques excitoniques de la nanofibre mais uniquement sur son indice diélectrique, sont capables d'exciter à leur tour des modes plasmoniques propagatifs à la surface du film métallique. La seconde partie du chapitre 6 étudie les différentes interactions entre les plasmons de surface excités par STM sur le film métallique et la nanofibre. Si nous n'avons pas pu mettre en évidence que ces plasmons de surface étaient capables d'exciter la fluorescence des nanofibres, nous avons pu montrer qu'il est possible d'injecter, sous certaines conditions, les plasmons propagatifs du film dans les modes guidés de la nanofibre. D'autre part, des mesures d'interférences dans le plan de Fourier démontrent que le mode de gap plasmons situé sous la pointe STM et les plasmons propagatifs lancés à la surface du film métallique sont cohérents.

Le chapitre 7 s'intéresse quant à lui à l'effet d'un monofeuillet de graphène sur la dynamique de fluorescence de quantum dots individuels. Ce chapitre ne traite donc pas directement de l'excitation de plasmons de surface à l'aide du STM mais il permet de poser les bases d'une future excitation de Qdots déposés sur or et découplés du film d'or par des feuillets conducteurs de graphène. Nous montrons que la présence du graphène a principalement deux effets sur cette dynamique. D'abord aux temps courts, la présence du graphène réduit d'un facteur 10 le temps de vie de fluorescence. Ensuite, aux temps longs, cette réduction du temps de vie de fluorescence se traduit par une réduction du phénomène de scintillement (blinking). En réduisant le temps passé dans un état excité, le graphène rend moins probable le passage du quantum dot dans un état sombre (pas d'émission de lumière) donc contribue à augmenter le temps passé dans un état brillant (émission de lumière).

Enfin, la conclusion résume les différents résultats obtenus durant cette thèse et donne quelques perspectives.

Références :

- [1] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, Berlin.
- [2] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, "Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13794–13803, Sep. 2007.
- [3] W. Abidi, P. R. Selvakannan, Y. Guillet, I. Lampre, P. Beaunier, B. Pansu, B. Palpant, and H. Remita, "One-Pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 35, pp. 14794–14803, Sep. 2010.
- [4] A. Garreau, F. Massuyeau, S. Cordier, Y. Molard, E. Gautron, P. Bertoncini, E. Faulques, J. Wery, B. Humbert, A. Bulou, and J.-L. Duvail, "Color Control in Coaxial Two-Luminophore Nanowires," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2977–2987, avril 2013.
- [5] A. Garreau and J.-L. Duvail, "Recent Advances in Optically Active Polymer-Based Nanowires and Nanotubes," *Adv. Opt. Mater.*, p. n/a–n/a, Sep. 2014.
- [6] L. Scarabelli, M. Coronado-Puchau, J. J. Giner-Casares, J. Langer, and L. M. Liz-Marzán, "Monodisperse Gold Nanotriangles: Size Control, Large-Scale Self-Assembly, and Performance in Surface-Enhanced Raman Scattering," *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5833–5842, juin 2014.
- [7] E. Le Moal, S. Marguet, B. Rogez, S. Mukherjee, P. Dos Santos, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, and G. Dujardin, "An Electrically Excited Nanoscale Light Source with Active Angular Control of the Emitted Light," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4198–4205, Sep. 2013.
- [8] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, Mar. 2010.
- [9] S. Roh, T. Chung, and B. Lee, "Overview of the Characteristics of Micro- and Nano-Structured Surface Plasmon Resonance," *Sensors*, vol. 11, no. 2, pp. 1565–1588, Jan. 2011.
- [10] "<http://www.sierrasensors.com>."
- [11] "<http://www.bionavis.com/technology/spr/>."
- [12] A. Sereda, J. Moreau, M. Canva, and E. Maillart, "High performance multi-spectral interrogation for surface plasmon resonance imaging sensors," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 54, pp. 175–180, avril 2014.
- [13] M. Sarkar, M. Chamtour, J. Moreau, M. Besbes, and M. Canva, "Introducing 2D confined propagating plasmons for surface plasmon resonance sensing using arrays of metallic ribbons," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 191, pp. 115–121, février 2014.
- [14] S. K. Srivastava, R. Verma, and B. D. Gupta, "Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of low water content in ethanol," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 194–198, Mar. 2011.
- [15] H. Aouani, O. Mahboub, N. Bonod, E. Devaux, E. Popov, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, and J. Wenger, "Bright Unidirectional Fluorescence Emission of Molecules in a Nanoaperture with Plasmonic Corrugations," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 637–644, février 2011.
- [16] L. Langguth, D. Punj, J. Wenger, and A. F. Koenderink, "Plasmonic Band Structure Controls Single-Molecule Fluorescence," *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 8840–8848, Oct. 2013.
- [17] R. W. Taylor, F. Benz, D. O. Sigle, R. W. Bowman, P. Bao, J. S. Roth, G. R. Heath, S. D. Evans, and J. J. Baumberg, "Watching individual molecules flex within lipid membranes using SERS," *Sci. Rep.*, vol. 4, août 2014.
- [18] T. Chung, S.-Y. Lee, E. Y. Song, H. Chun, and B. Lee, "Plasmonic Nanostructures for Nano-Scale Bio-Sensing," *Sensors*, vol. 11, no. 11, pp. 10907–10929, Nov. 2011.
- [19] D. Punj, J. de Torres, H. Rigneault, and J. Wenger, "Gold nanoparticles for enhanced single molecule fluorescence analysis at micromolar concentration," *Opt. Express*, vol. 21, no. 22, pp. 27338–27343, Nov. 2013.
- [20] "<http://www.sprpages.nl/>."

- [21] D. R. Shankaran, K. V. Gobi, and N. Miura, "Recent advancements in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 121, no. 1, pp. 158–177, Jan. 2007.
- [22] "http://www.intel.com/pressroom/kits/advancedtech/doodle/ref_HiK-MG/high-k.htm."
- [23] H. J. M. Veendrick, *Nanometer CMOS ICs: From basics to ASICs*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [24] J. Grandidier, S. Massenot, G. des Francs, A. Bouhelier, J.-C. Weeber, L. Markey, A. Dereux, J. Renger, M. González, and R. Quidant, "Dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides: Figures of merit and mode characterization by image and Fourier plane leakage microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 24, Dec. 2008.
- [25] H. Kim, J. Hahn, and B. Lee, "Focusing properties of surface plasmon polariton floating dielectric lenses," *Opt. Express*, vol. 16, no. 5, pp. 3049–3057, Mar. 2008.
- [26] M. U. González, A. L. Stepanov, J.-C. Weeber, A. Hohenau, A. Dereux, R. Quidant, and J. R. Krenn, "Analysis of the angular acceptance of surface plasmon Bragg mirrors," *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 18, pp. 2704–2706, Sep. 2007.
- [27] J. Grandidier, G. C. des Francs, S. Massenot, A. Bouhelier, L. Markey, J.-C. Weeber, C. Finot, and A. Dereux, "Gain-Assisted Propagation in a Plasmonic Waveguide at Telecom Wavelength," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 2935–2939, août 2009.
- [28] C. Garcia, V. Coello, Z. Han, I. P. Radko, and S. I. Bozhevolnyi, "Partial loss compensation in dielectric-loaded plasmonic waveguides at near infra-red wavelengths," *Opt. Express*, vol. 20, no. 7, pp. 7771–7776, Mar. 2012.
- [29] P. Berini, R. Charbonneau, N. Lahoud, and G. Mattiussi, "Characterization of long-range surface-plasmon-polariton waveguides," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 043109, Aug. 2005.
- [30] P. Berini, "Long-range surface plasmon polaritons," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 1, no. 3, p. 484, Sep. 2009.
- [31] J. Gosciniaik, L. Markey, A. Dereux, and S. I. Bozhevolnyi, "Thermo-optic control of dielectric-loaded plasmonic Mach–Zehnder interferometers and directional coupler switches," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 44, p. 444008, Nov. 2012.
- [32] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T. W. Ebbesen, "Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators," *Nature*, vol. 440, no. 7083, pp. 508–511, Mar. 2006.
- [33] T. Søndergaard and S. I. Bozhevolnyi, "Vectorial model for multiple scattering by surface nanoparticles via surface polariton-to-polariton interactions," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 16, p. 165405, avril 2003.
- [34] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre, "Controlling Spontaneous Emission with Plasmonic Optical Patch Antennas," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1516–1521, avril 2013.
- [35] R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet, "Optical Patch Antennas for Single Photon Emission Using Surface Plasmon Resonances," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 2, p. 026802, Jan. 2010.
- [36] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Z. Für Phys.*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, Aug. 1968.
- [37] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light(Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes)," *Z. Fuer Naturforschung Teil A*, vol. 23, p. 2135, 1968.
- [38] I. P. Radko, S. I. Bozhevolnyi, G. Brucoli, L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, and A. Boltasseva, "Efficiency of local surface plasmon polariton excitation on ridges," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 11, p. 115115, Sep. 2008.
- [39] T. Kume, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "A new method of surface plasmon excitation using metallic fine particles," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 217–218, pp. 171–175, Oct. 1996.
- [40] N. Mauser and A. Hartschuh, "Tip-enhanced near-field optical microscopy," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 4, pp. 1248–1262, Jan. 2014.

- [41] O. Mollet, G. Bachelier, C. Genet, S. Huant, and A. Drezet, "Plasmonic interferometry: Probing launching dipoles in scanning-probe plasmonics," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 9, p. 093105, Mar. 2014.
- [42] A. Cuhe, O. Mollet, A. Drezet, and S. Huant, "'Deterministic' Quantum Plasmonics," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4566–4570, Nov. 2010.
- [43] NTMDT, "http://www.ntmdt.com/data/media/files/products/ntegra/spectra/tech/snom_applications_digest."
- [44] W. Cai, R. Sainidou, J. Xu, A. Polman, and F. J. García de Abajo, "Efficient Generation of Propagating Plasmons by Electron Beams," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1176–1181, Mar. 2009.
- [45] M. Kociak and O. Stéphan, "Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 11, pp. 3865–3883, May 2014.
- [46] M. Kuttge, E. J. R. Vesseur, A. F. Koenderink, H. J. Lezec, H. A. Atwater, F. J. García de Abajo, and A. Polman, "Local density of states, spectrum, and far-field interference of surface plasmon polaritons probed by cathodoluminescence," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 11, p. 113405, Mar. 2009.
- [47] K. Takeuchi and N. Yamamoto, "Cathodoluminescence Induced by Surface Plasmon Polaritons in 2-Dimensional Plasmonic Crystals," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 302, no. 1, p. 012032, Jul. 2011.
- [48] W. Cai, R. Sainidou, J. Xu, A. Polman, and F. J. García de Abajo, "Efficient Generation of Propagating Plasmons by Electron Beams," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1176–1181, Mar. 2009.
- [49] L. H. G. Tizei and M. Kociak, "Spatially Resolved Quantum Nano-Optics of Single Photons Using an Electron Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 15, p. 153604, avril 2013.
- [50] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and C. Colliex, "Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle," *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 5, pp. 348–353, mai 2007.
- [51] J. Lambe and S. L. McCarthy, "Light Emission from Inelastic Electron Tunneling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, no. 14, pp. 923–925, Oct. 1976.
- [52] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlitter, and J. Schott, "Enhanced Photon Emission in Scanning Tunnelling Microscopy," *EPL Europhys. Lett.*, vol. 8, no. 5, p. 435, Mar. 1989.
- [53] N. L. Schneider, G. Schull, and R. Berndt, "Optical Probe of Quantum Shot-Noise Reduction at a Single-Atom Contact," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 2, p. 026601, juillet 2010.
- [54] G. Schull, N. Néel, P. Johansson, and R. Berndt, "Electron-Plasmon and Electron-Electron Interactions at a Single Atom Contact," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 5, p. 057401, février 2009.
- [55] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson, "Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 27, pp. 3796–3799, décembre 1991.
- [56] G. Schull, M. Becker, and R. Berndt, "Imaging Confined Electrons with Plasmonic Light," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 13, p. 136801, Sep. 2008.
- [57] J. Watanabe, Y. Uehara, J. Murota, and S. Ushioda, "Light Emission from Si-Metal-Oxide-Semiconductor Tunnel Junctions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 1R, p. 99, Jan. 1993.
- [58] G. Baffou, "Luminescence induite par microscopie à effet tunnel et étude des propriétés électroniques, chimiques et optiques de la surface de carbure de silicium 6H-SiC(0001)3x3," Université Paris Sud - Paris XI, 2007.
- [59] Z. C. Dong, X. L. Zhang, H. Y. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. G. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J. L. Yang, and J. G. Hou, "Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 1, pp. 50–54, Jan. 2010.
- [60] H. Yang, A. J. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, Y. Kuk, S. Nagarajan, and A. Gourdon, "Single-molecule light emission at room temperature on a wide-band-gap semiconductor," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 12, p. 125427, Sep. 2014.
- [61] N. L. Schneider, F. Matino, G. Schull, S. Gabutti, M. Mayor, and R. Berndt, "Light emission from a double-decker molecule on a metal surface," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 15, p. 153403, Oct. 2011.
- [62] G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y. J. Dappe, F. Mathevet, and G. Schull, "Electroluminescence of a Polythiophene Molecular Wire Suspended between a Metallic Surface and the Tip of a Scanning Tunneling Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 4, p. 047403, Jan. 2014.

- [63] P. Myrach, N. Nilius, and H.-J. Freund, "Photon mapping of individual Ag particles on MgO/Mo(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 3, p. 035416, Jan. 2011.
- [64] F. Silly, A. O. Gusev, A. Taleb, F. Charra, and M. P. Pileni, "Coupled plasmon modes in an ordered hexagonal monolayer of metal nanoparticles: a direct observation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 25, pp. 5840–5843, Jun. 2000.
- [65] R. Bernard, G. Comtet, G. Dujardin, A. J. Mayne, V. Huc, and H. Tang, "Molecular ligands guide individual nanocrystals to a soft-landing alignment on surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 4, p. 045420, Jan. 2007.
- [66] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin, "Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175201, Apr. 2011.
- [67] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Electrical Excitation of Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 22, p. 226802, juin 2011.
- [68] S. Cao, E. L. Moal, E. Boer-Duchemin, G. Dujardin, A. Drezet, and S. Huant, "Cylindrical vector beams of light from an electrically excited plasmonic lens," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 11, p. 111103, Sep. 2014.
- [69] G. Aloisi, F. Bacci, M. Carlà, and D. Dolci, "Intermittent contact hydration scanning probe microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 7, p. 073707, 2010.
- [70] M. Heim, R. Steigerwald, and R. Guckenberger, "Hydration Scanning Tunneling Microscopy of {DNA} and a Bacterial Surface Protein," *J. Struct. Biol.*, vol. 119, no. 2, pp. 212 – 221, 1997.

Chapitre 1

Généralités

| | |
|-------------------------------------------------|-----------|
| Chapitre 1 : Généralités | 13 |
| 1.I) Plasmons de surface. | 14 |
| 1.I.A) Généralités sur les plasmons de surface. | 14 |
| 1.I.B) Microscopie de fuites radiatives. | 17 |
| 1.II) Imagerie du plan de Fourier. | 20 |

La plus grande partie de cette thèse est consacrée à l'excitation de plasmons de surface à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM) fonctionnant à l'air, et la détection de ces plasmons de surface à l'aide d'un microscope optique. L'objectif de ce premier chapitre est de donner quelques outils pour mieux comprendre ce que sont les plasmons de surface, ainsi que le principe de l'imagerie de fuite radiative utilisée pour l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse. Puis, nous expliquerons le principe de l'imagerie du plan de Fourier permettant d'obtenir la distribution angulaire de la lumière émise.

Le principe de fonctionnement du STM aurait pu constituer la dernière partie de cette introduction. Cependant, comme nous le verrons au chapitre 3, le comportement du STM fonctionnant à l'air et aux tensions nécessaires pour exciter des plasmons de surface (> 2 V) est très éloigné du comportement observé pour les STM fonctionnant sous vide. Ce comportement spécifique au fonctionnement à l'air n'étant pas décrit dans la littérature, il sera détaillé dans le chapitre 3.

1.1. Plasmons de surface.

1.1.A) Généralités sur les plasmons de surface [1].

Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques associées à des modes d'oscillation collective des électrons de la surface d'un métal [1], [2, Ch. 12]. Ces plasmons de surface sont une solution 2D des équations de Maxwell quand on considère une interface entre un milieu diélectrique d'indice $\epsilon_d > 0$ et un métal d'indice $\epsilon_m(\omega) = \epsilon'_m(\omega) + i \cdot \epsilon''_m(\omega)$ dont la partie réelle vérifie $\epsilon'_m(\omega) < 0$ (fig 1.1). Ce sont des ondes propagatives, polarisées transverse magnétique (TM) et dont le champ électrique peut s'écrire dans chacun des milieux comme :

$$\begin{aligned} \vec{E}_d(x, z, t) &= \vec{E}_{d,0} \cdot \exp(ik_x x) \cdot \exp(ik_{z,d} z) \cdot \exp(-i\omega t) && \text{dans le diélectrique} && (1.A) \\ \text{et } \vec{E}_m(x, z, t) &= \vec{E}_{m,0} \cdot \exp(ik_x x) \cdot \exp(ik_{z,m} z) \cdot \exp(-i\omega t) && \text{dans le métal} && (1.B) \end{aligned}$$

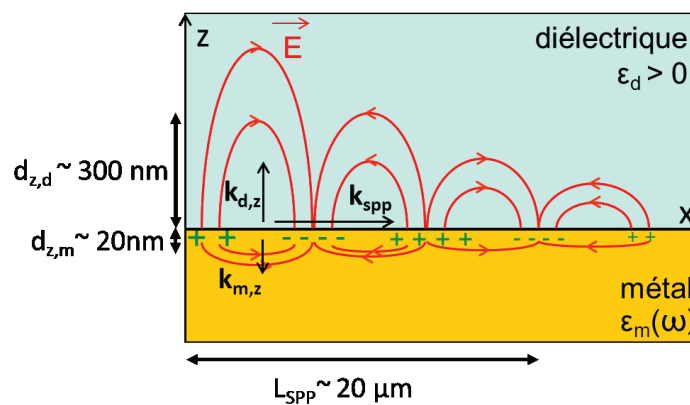


Fig 1.1 : Organisation générale du système étudié. Le demi-espace $z < 0$ est un métal de permittivité $\epsilon_m(\omega)$, et le demi-espace $z > 0$ est un diélectrique de permittivité $\epsilon_d > 0$. A l'interface entre le métal et le diélectrique se propage selon la direction $+x$ une onde électromagnétique couplée aux électrons du métal et appelée plasmon de surface.

Dans les expressions (1.A) et (1.B), k_x est la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde, et correspond au vecteur d'onde des plasmons de surface propagatifs, noté k_{SPP} . Comme l'onde se propage dans la direction $+x$, la partie réelle de k_{SPP} , notée k'_{SPP} , doit être positive. La composante du vecteur d'onde perpendiculaire à l'interface dans chacun des milieux, $k_{z,j}$ ($j = d$ ou m), peut alors s'exprimer en fonction de ce vecteur d'onde des plasmons k_{SPP} et de la constante diélectrique du milieu ϵ_j , selon la relation :

$$k_{z,j}^2 = \epsilon_j (\omega/c)^2 - k_{SPP}^2 \quad (1.C)$$

D'autre part, en appliquant aux expressions (1.A) et (1.B) la condition de continuité du champ électromagnétique aux interfaces (conservation de la quantité $\epsilon_j E_{z,j}$) et en remarquant que ni le diélectrique, ni le métal ne sont chargés (donc $\text{div}(\vec{E}) = 0$), on obtient la relation :

$$\epsilon_d \cdot k_{z,m} - \epsilon_m \cdot k_{z,d} = 0 \quad (1.D)$$

En injectant les expressions de $k_{z,j}$ (relation 1.C) dans cette égalité (1.D), on obtient la relation de dispersion des plasmons de surface propagatifs :

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \cdot \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (1.E)$$

La permittivité du métal étant complexe, le vecteur d'onde des plasmons de surface est lui aussi complexe, avec une partie réelle k'_{SPP} et une partie imaginaire k''_{SPP} . Cela signifie que l'intensité des plasmons de surface décroît exponentiellement lors de leur propagation, selon une longueur caractéristique $L_{SPP} = \frac{1}{2 \cdot \text{Im}(k_{SPP})} = \frac{1}{2 \cdot k''_{SPP}}$ appelée longueur de propagation. Cette décroissance est liée aux pertes par absorption à l'intérieur du métal. On a tracé sur la figure 1.2.b l'évolution de cette longueur de propagation avec la longueur d'onde dans le cas des deux systèmes étudiés dans cette thèse, à savoir une interface or/air et une interface argent/air. On constate que, plus la longueur d'onde est courte, plus cette distance de propagation diminue. Les plasmons énergétiques (« bleus ») se propagent donc moins loin que les plasmons moins énergétiques (« rouges »).

Sur la figure 1.2 a, sont aussi tracées les courbes de dispersion des plasmons de surface pour ces systèmes or/air et argent/air ainsi que la ligne de lumière dans l'air (qui correspond à la dispersion d'un photon dans l'air, $k = \omega/c$). On constate que la courbe de dispersion des plasmons est constamment située en dessous de la ligne de lumière, ce qui signifie qu'un plasmon de surface ne peut pas émettre de photons dans l'air tout en respectant les lois de conservation de l'énergie et de la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface.

Un second résultat concerne les composantes orthogonales $k_{z,j}$. En réinjectant l'expression de k_{SPP} (expression 1.E) dans l'expression de $k_{z,j}$ (1.C), on obtient :

$$k_{z,j} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (1.F)$$

Or, pour qu'il y ait propagation, nous avons signalé que la partie réelle de k_{SPP} doit être positive. Cela revient donc à imposer une condition sur la valeur $\epsilon_d + \epsilon_m$ présente au dénominateur. En effet, si on néglige les pertes dans le métal ($|\epsilon'_m| \gg |\epsilon''_m|$, ce qui est le plus souvent vérifié), il reste $\epsilon_m(\omega) = \epsilon'_m$ réel négatif (car $\epsilon'_m(\omega) < 0$ par hypothèse). Pour vérifier $k_{SPP} > 0$, il faut donc que le

rapport $\epsilon_d \cdot \epsilon_m / \epsilon_d + \epsilon_m$ soit positif, ce qui n'est possible que si $\epsilon_d + \epsilon_m$ est négatif. Il en découle qu'aussi bien $k_{z,d}$ que $k_{z,m}$ sont des imaginaires purs, autrement dit, que les plasmons de surface ne se propagent pas dans la direction z orthogonale à la surface. On a affaire à une onde évanescente caractérisée par une profondeur de pénétration $d_{z,j} = \frac{1}{2 \cdot \text{Im}(k_{z,j})}$ dans chacun des milieux. Dans le cas d'une interface or/air et argent/air dans le domaine du visible (fig 1.3), on obtient des profondeurs de pénétration typiques de 100 à 600 nm dans l'air et 20 à 30 nm dans le métal.

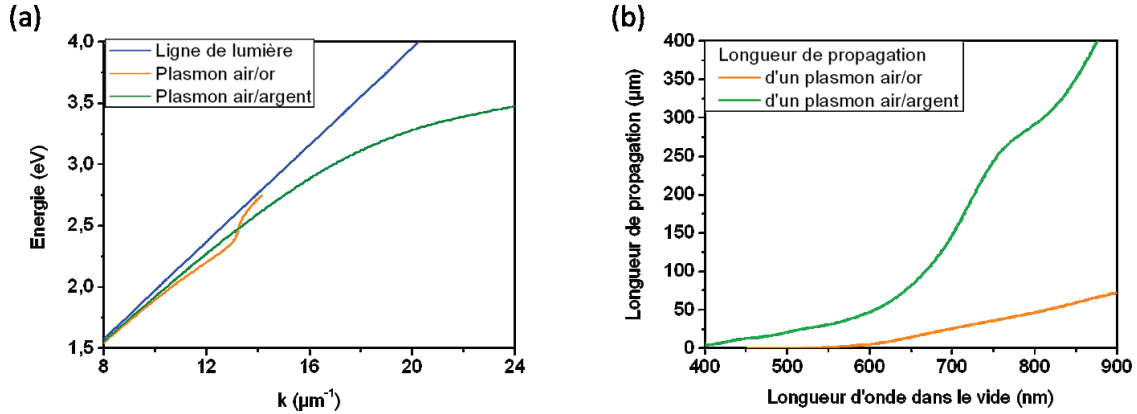


Fig 1.2 : (a) Diagramme de dispersion des plasmons de surface à l'interface air/or (orange) et air/argent (vert) relatives à la partie réelle du vecteur k_{SPP} . Le décrochement visible pour le plasmon de surface à l'interface air/or vers 2,4 eV est lié à la transition interbande vers 2,5 eV. Pour des énergies supérieures, les plasmons ne se propagent plus ($L_{SPP} < \lambda_{SPP}/2$). (b) Longueurs de propagation des plasmons pour des plasmons de surface à l'interface air/or (orange) et air/argent (vert) liées à la partie imaginaire de ce vecteur k_{SPP} . Les courbes des figures 1.2 et 1.3 ont été calculées à partir des données de Johnson et Christie [3] et des différentes formules de ce chapitre [1].

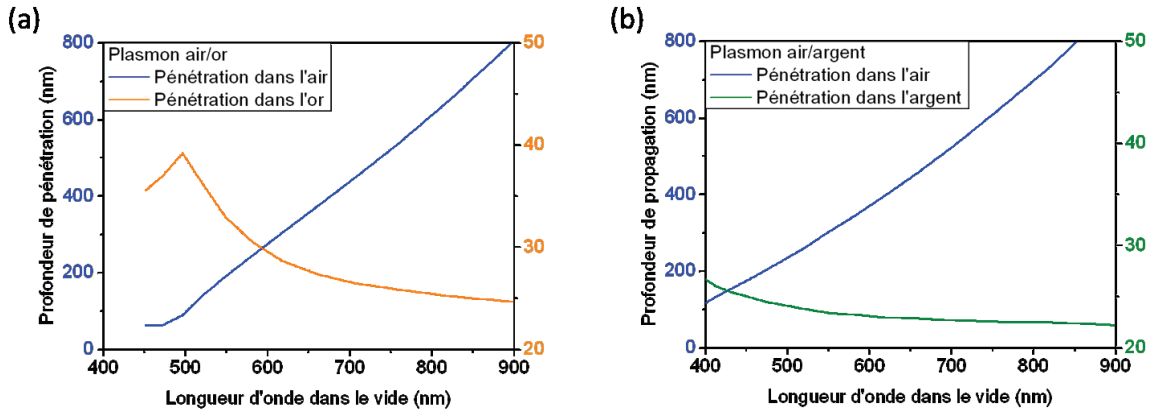


Fig 1.3 : Profondeurs de pénétration dans l'air et dans le métal des plasmons de surface à une interface air/or (a) et air/argent (b).

On peut finalement noter sur la fig 1.2.a qu'il est possible d'exciter des plasmons plus énergétiques sur un film d'argent que sur un film d'or, ce qui justifiera en partie le choix de l'argent au chapitre 4. Dans le cas du film d'or, la limite en énergie des plasmons est liée aux caractéristiques physiques de l'or, et en particulier à la présence d'une transition électronique interbande autour de 2,5 eV, correspondant à une longueur d'onde de 500 nm dans le vide. A mesure que l'on s'approche

de cette transition interbande, les pertes par absorption augmentent ce qui signifie que même si un plasmon de surface peut exister ($\epsilon_d + \epsilon_m < 0$), il sera absorbé avant d'avoir pu se propager. Dans le cas de l'argent, cette limite se situe autour de 3,8 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde dans le vide de 320 nm.

1.1.B) Microscopie de fuites radiatives.

Comme nous l'avons signalé, un plasmon de surface se propageant le long d'une interface métal/air ne peut pas émettre de photons dans l'air. On peut cependant réussir à détecter ces plasmons en utilisant non plus un demi-espace d'or mais un film d'or mince déposé sur un milieu diélectrique d'indice élevé comme du verre (configuration de Kretschmann [4]). Cette méthode porte le nom de microscopie de fuites radiatives [5], [6].

On comprend aisément le principe permettant de détecter les plasmons de surface de l'interface or/air en traçant les courbes de dispersion de différents photons et plasmons susceptibles d'exister dans le système (fig 1.4). On constate que la courbe de dispersion des plasmons à l'interface argent/air (on a un résultat similaire pour une interface or/air) se situe en dessous de la ligne de lumière de l'air mais au-dessus de la ligne de lumière du verre. Dans ces conditions, il est possible de coupler un **plasmons à l'interface or/air** à un **photon dans le verre** en respectant la loi de conservation de l'énergie et de la composante parallèle du vecteur d'onde.

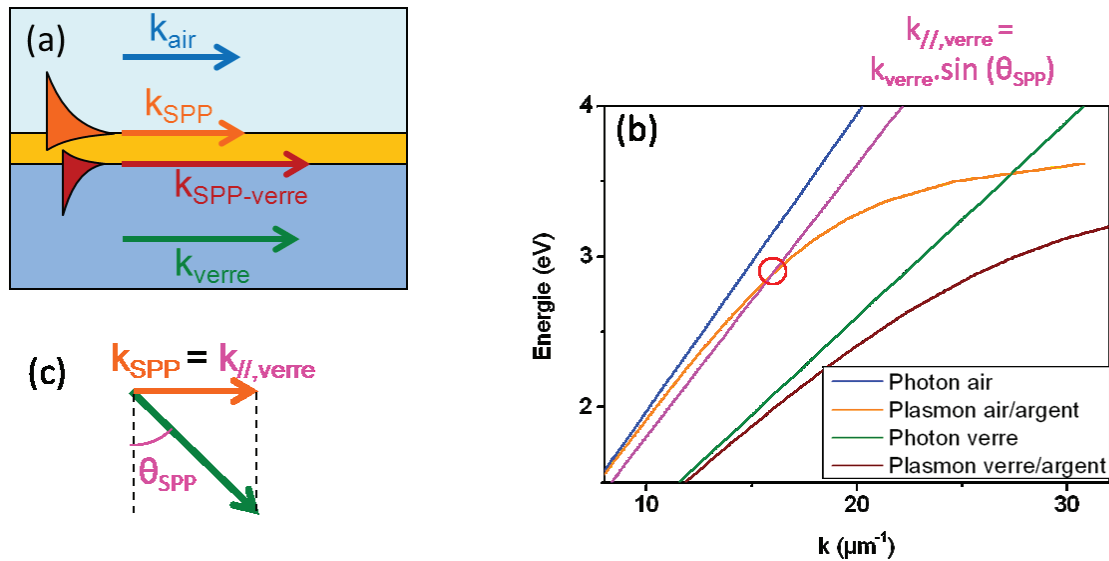


Fig 1.4 : (a) Configuration du système multicouche air/métal/verre. Dans ce système peuvent exister 4 types d'ondes : des photons dans l'air (bleu) et le verre (vert) et des plasmons à l'interface métal/air (orange) et métal/verre (bordeaux) et (b) courbes de dispersion correspondantes. (c) Description géométrique de l'origine de l'angle d'émission des plasmons de surface. Les règles de continuité à l'interface imposent que la composante du vecteur d'onde des photons dans le verre parallèle à l'interface soit égale au vecteur d'onde des plasmons à l'interface air/métal. Dans le diagramme de dispersion, cela correspond à l'intersection (cercle rouge) de la courbe de dispersion des plasmons à l'interface air/métal (orange) avec la droite vérifiant $k(\omega) = k_{verre}(\omega) \cdot \sin(\theta_{SPP})$ (rose).

Néanmoins, afin que le couplage plasmon/photon soit possible, il faut que le plasmon de surface à l'interface argent/air puisse « voir » l'interface argent/verre. Physiquement, cela signifie que l'intensité du champ évanescents associé au plasmon de surface à l'interface argent/air ne soit pas nul au niveau de l'interface argent/verre. La profondeur de pénétration étant de l'ordre de 20 à 30 nm dans le métal, on ne peut réaliser un tel couplage qu'avec des films métalliques minces, de moins de 100 nm d'épaisseur.

Les photons émis dans le verre issus de ce couplage avec les plasmons de surface côté air sont appelés pertes radiatives, ou fuites radiatives. Ils sont caractérisés par un angle d'émission θ_{SPP} caractéristique qui vérifie la relation de conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde. On a donc :

$$k'_{spp} = k_{verre} \cdot \sin(\theta_{SPP}) \quad (1.G)$$

$$\text{soit} \quad \sin(\theta_{SPP}) = k'_{spp} / (n_{verre} \cdot k_0) \quad (1.H)$$

où k_{verre} est le vecteur d'onde d'un photon dans le verre, n_{verre} est l'indice optique du verre ($n_{verre} \sim 1,52$) et $k_0 = \omega/c$ est le vecteur d'onde d'un photon dans l'air.

Dans le cas d'un système air/or/verre ou air/argent/verre dans le visible, cet angle d'émission est très légèrement supérieur à l'angle critique à une interface air/verre ($\theta_c = \arcsin(1/n_{verre}) \sim 41,1^\circ$, $\theta_{SPP} \sim 42$ à 43°) et dépend de la longueur d'onde (fig 1.5).

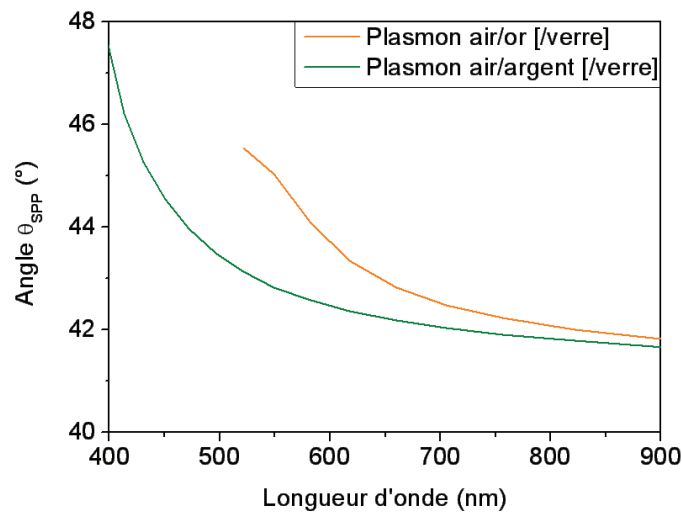


Fig 1.5 : Angle d'émission des pertes radiatives des plasmons à l'interface air/or (orange) et air/argent (vert) dans le substrat de verre. L'angle critique à une interface air/verre est égal à $41,1^\circ$.

L'émission de photons à travers le verre représente une source de pertes supplémentaires, ce qui a des conséquences importantes sur les caractéristiques physiques des plasmons se propageant à l'interface or/air. Ainsi, on comprend aisément que dans le cas d'une structure air/métal/verre, la longueur de propagation des plasmons de surface va être réduite par les fuites radiatives.

On peut estimer analytiquement l'effet de cette géométrie multicouche sur les plasmons de surface propagatifs. Pour cela, on considère le problème inverse. Soit un milieu multicouche de type

air/or/verre et un faisceau incident se propageant dans le verre en direction du film mince d'or selon un angle d'incidence supérieur à l'angle critique à une interface air/verre. La seule possibilité pour que la réflexion de ce faisceau incident soit nulle, est que toute son énergie soit transférée aux plasmons de surface côté air. On va donc exprimer le coefficient de réflexion de Fresnel de ce système multicouche et chercher à annuler son dénominateur. Le détail du calcul est disponible dans l'appendice II du livre de Raether [1].

De cette manière, on peut tracer les courbes présentées en fig 1.6, dans le cas d'un film de 50 nm d'or (1.6 a) et de 50 nm d'argent (1.6 b). On voit que, comme attendu, l'épaisseur finie du film et le couplage des plasmons côté air en photons côté verre est à l'origine d'une diminution drastique des longueurs de propagation. Cette épaisseur finie a aussi un léger effet sur la partie réelle k'_{SPP} du vecteur d'onde des plasmons, rapprochant la courbe de dispersion du plasmon de la ligne de lumière de l'air. L'angle d'émission des plasmons sera donc, en toute rigueur, légèrement inférieur à celui déterminé par la relation (1.H). Dans le domaine du visible, cette différence est toutefois minime ($<0,5^\circ$) et n'est pas détectable expérimentalement.

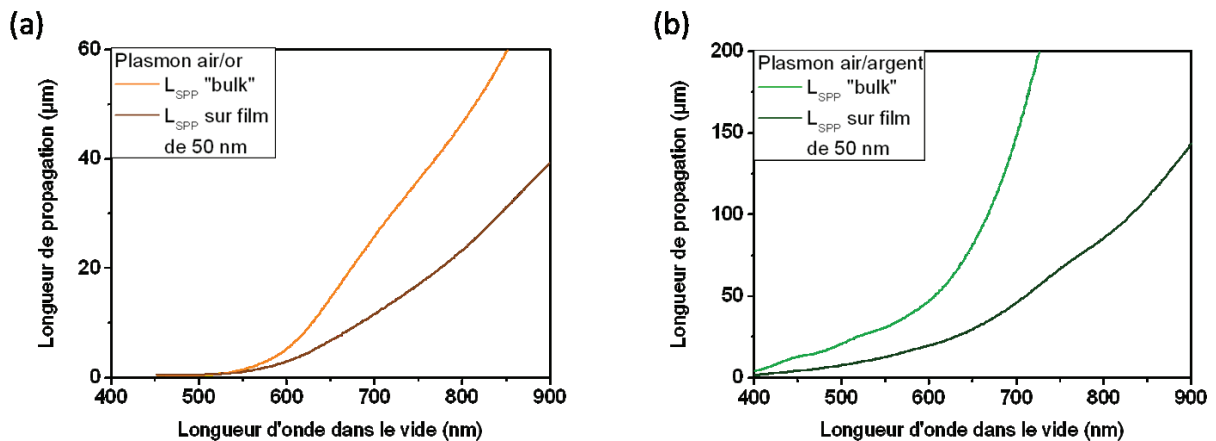


Fig 1.6 : Influence des fuites radiatives sur la longueur de propagation des plasmons de surface dans le cas d'un plasmon à l'interface air/or (a) et air/argent (b). L'épaisseur du film métallique est de 50 nm et le substrat est du verre d'indice 1,52. Les fuites radiatives sont à l'origine d'une diminution d'un facteur 2 à 3 de la longueur de propagation des plasmons de surface par rapport au cas du matériau massif (« bulk »).

1.II. Imagerie du plan de Fourier.

Dans cette partie, nous présentons l'imagerie du plan de Fourier puisque, comme nous l'avons indiqué en partie 1.I.b, les plasmons de surface se caractérisent par un angle d'émission dans le verre bien déterminé. Un moyen simple de vérifier que la lumière détectée provient bien des fuites radiatives des plasmons de surface est donc de mesurer l'angle d'émission de la lumière.

La figure 1.7.a décrit le principe de base de l'imagerie du plan de Fourier. Soit un objet AB situé à une distance d d'une lentille convergente de focale f' . Soient 2 rayons (R1) et (R2) émis des points A et B selon le même angle θ par rapport à l'axe optique. Alors, ces 2 rayons vont converger dans le plan focal image de la lentille en un point que nous noterons C. La distance de C à l'axe optique, notée r , ne dépend que de l'angle d'émission de la lumière et de la focale f' de la lentille suivant la relation :

$$r = f' \cdot \tan(\theta) \quad (1.I)$$

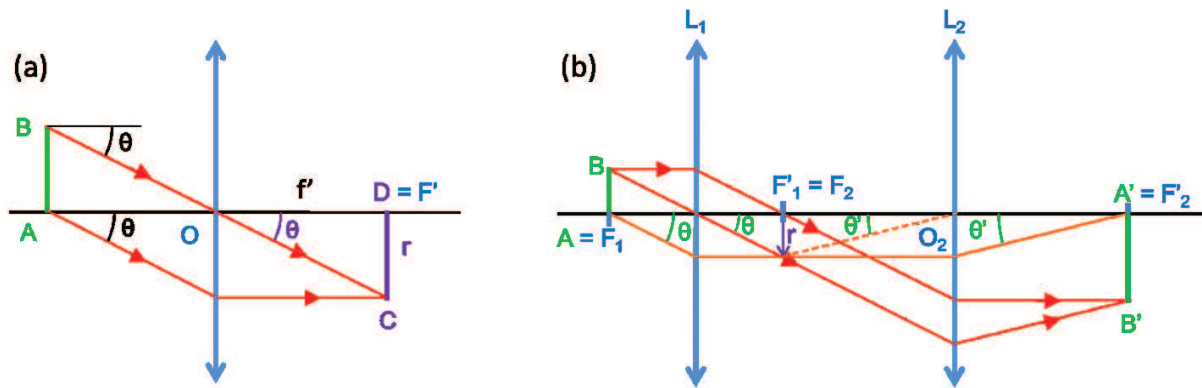


Fig 1.7 : (a) Principe de l'imagerie du plan de Fourier. Tous les rayons émis selon un angle θ au niveau de l'objet convergent en un point C dans le plan de focal image de la lentille. La distance du point C à l'axe optique ne dépend alors que de l'angle d'émission. (b) Système de lentilles minces conjuguées utilisé pour montrer que la distance r du point C à l'axe optique ne peut être calculée à partir de l'optique géométrique dans le cas d'un système aplanétique (cf texte).

Cette relation qui découle de l'optique géométrique doit toutefois être modifiée dans le cas de systèmes aplanétiques, et pour les grands angles, comme c'est le cas pour les objectifs de microscope que nous utilisons. En effet, pour que la condition des sinus d'Abbe soit respectée, la distance r ne doit pas être égale à $f' \cdot \tan(\theta)$ mais à $f' \cdot \sin(\theta)$. Pour s'en convaincre, on peut considérer un système simple de 2 lentilles (L_1) et (L_2) convergentes de focales f'_1 et f'_2 conjuguées (fig 1.7.b). L'image A'B' d'un objet AB situé dans le plan focal objet de la lentille (L_1) se situe alors dans le plan focal image de la lentille (L_2) et le grandissement de ce système est égal au rapport $-f'_2/f'_1$.

La condition des sinus d'Abbe s'exprime par la relation :

$$\overline{AB} \cdot \sin \theta = \overline{A'B'} \cdot \sin \theta' \quad (1.J)$$

Dans le cas présent, on sait que avec $\overline{A'B'} = -f'_2/f'_1 \overline{AB}$. La condition des sinus d'Abbe devient alors :

$$\sin \theta = -f'_2/f'_1 \sin \theta' \quad \text{soit} \quad f'_1 \cdot \sin \theta = -f'_2 \cdot \sin \theta' \quad (1.K)$$

Or, nous avons vu qu'à partir de considérations purement géométriques, la distance r du point C à l'axe optique dans le plan de Fourier devrait vérifier la relation:

$$r = f'_1 \cdot \tan \theta = -f'_2 \cdot \tan \theta' \quad (1.L)$$

Les relations (1.J) et (1.K) ne peuvent être simultanément vérifiées que dans le cas de l'approximation de Gauss, c'est-à-dire pour des angles θ petits pour lesquels $\sin \theta \sim \tan \theta \sim \theta$. Pour nos objectifs de microscope, l'angle d'émission peut être très grand. Ainsi, pour l'objectif à air d'ouverture numérique 0,75, l'angle maximal de collection est de près de 50° . Pour l'objectif à huile, d'ouverture numérique 1,45, on dépasse les 70° . Les objectifs de microscope aplanétiques ne peuvent pas être assimilés à des lentilles minces. On peut toutefois les approximer par une lentille épaisse dont le plan principal objet n'est pas un plan, mais une calotte sphérique centrée sur le foyer objet de la lentille [7]. On obtient alors le tracé de la figure 1.8 sur lequel il apparaît que la distance r est proportionnelle au sinus de l'angle θ d'émission de la lumière. On vérifie alors la relation (1.K) quel que soit θ .

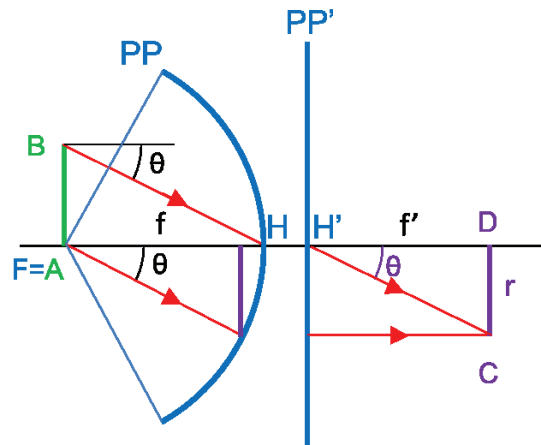


Fig 1.8 : Modélisation de l'objectif aplanétique par une lentille épaisse dont le plan principal objet (PP) est une calotte sphérique centrée sur le foyer objet et le plan principal image (PP') est un plan perpendiculaire à l'axe optique. Dans ce cas, la distance r du point C à l'axe optique est proportionnelle au sinus de l'angle θ d'émission et le système respecte la condition d'aplanétisme (relation des sinus d'Abbe).

Par construction, les objectifs de microscope aplanétiques sont corrigés par l'ajout de lentilles supplémentaires. Grâce à cette correction, la distance r d'un point du plan de Fourier à l'axe optique est proportionnelle au sinus de l'angle d'émission de la lumière θ , selon la relation :

$$r = n \cdot \sin \theta \quad (1.M)$$

où n est l'indice du milieu dans lequel travaille l'objectif (air ou huile dans notre cas).

D'un point de vue pratique, le plan de Fourier de nos objectifs commerciaux se situe au niveau du plan focal arrière de l'objectif, ce qui correspond au plan de la pupille de sortie. Il n'est donc pas possible d'accéder directement à ce plan de Fourier pour l'imager. Sur notre montage,

l'imagerie du plan de Fourier est réalisée via l'ajout d'une lentille supplémentaire, appelée lentille de Bertrand, (fig 1.9) entre la lentille de tube et la caméra CCD.

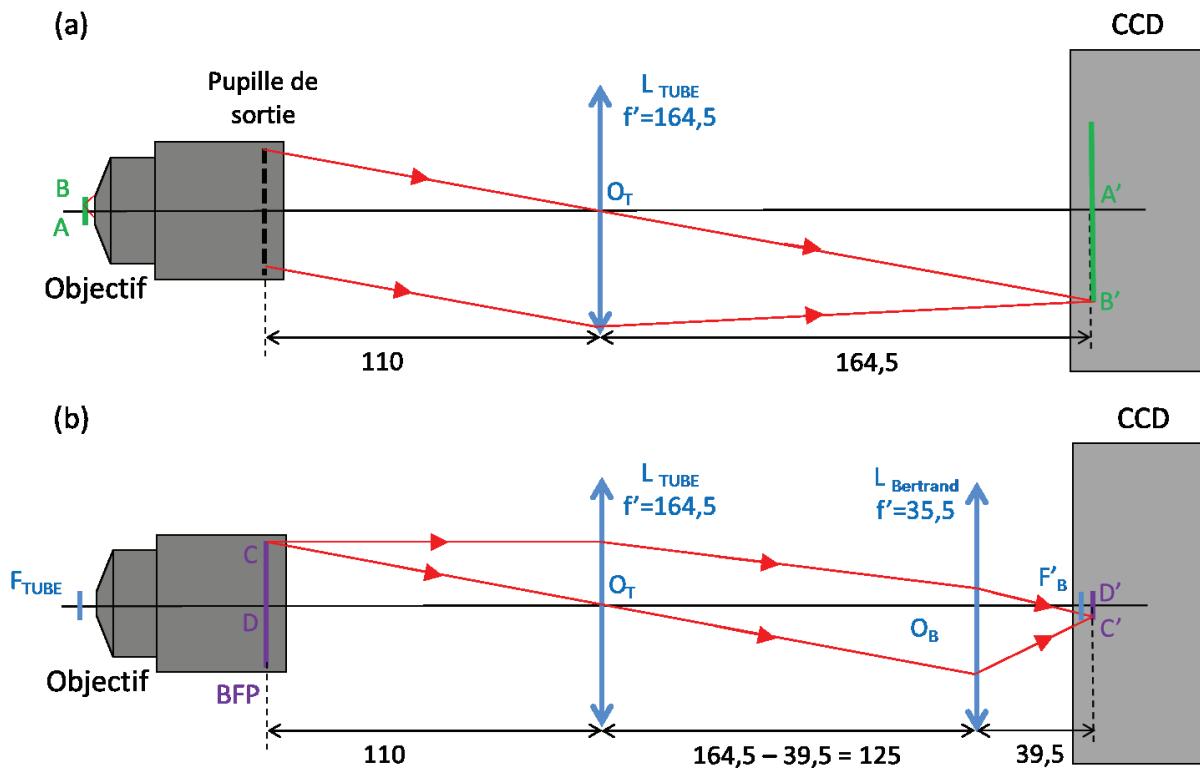


Fig 1.9 : Les deux modes d'imagerie du microscope optique. En fonctionnement standard (a), le microscope réalise l'image agrandie de la surface de l'échantillon sur la caméra CCD. En mode d'imagerie du plan de Fourier (b), une lentille supplémentaire est ajoutée entre la lentille tube et la caméra CCD. Elle permet d'imager la pupille de sortie de l'objectif où se situe le plan de Fourier.

Références :

- [1] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, Berlin.
- [2] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [3] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, décembre 1972.
- [4] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light(Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes)," *Z. Fuer Naturforschung Teil A*, vol. 23, p. 2135, 1968.
- [5] A. Drezet, A. Hohenau, D. Koller, A. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, F. R. Aussenegg, A. Leitner, and J. R. Krenn, "Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons," *ArXiv10020725 Phys.*, Feb. 2010.
- [6] A. Hohenau, J. R. Krenn, A. Drezet, O. Mollet, S. Huant, C. Genet, B. Stein, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon leakage radiation microscopy at the diffraction limit," *Opt. Express*, vol. 19, no. 25, pp. 25749–25762, décembre 2011.
- [7] S.-U. Hwang and Y.-G. Lee, "Simulation of an oil immersion objective lens: a simplified ray-optics model considering Abbe's sine condition," *Opt. Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21170–21183, décembre 2008.

Chapitre 2

Dispositifs et développements instrumentaux

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Chapitre 2 : Dispositifs et développements instrumentaux | 25 |
| 2.I) Dispositif instrumental principal. | 26 |
| 2.I.A) Excitation des plasmons de surface : le microscope à effet tunnel. | 26 |
| 2.I.B) Imagerie des plasmons de surface : le microscope optique inversé. | 27 |
| 2.II) Développement instrumental. | 32 |
| 2.II.A) La platine piezo-électrique XY. | 32 |
| 2.II.B) Résolution spatiale des spectres en longueur d'onde. | 33 |
| 2.II.C) Mesure de spectres en simultané. | 35 |
| 2.II.D) Résolution du plan de Fourier. | 37 |
| 2.II.E) Imagerie du plan de Fourier résolu spatialement. | 40 |
| 2.III) Dispositif instrumental secondaire. | 42 |
| 2.IV) Fabrication des échantillons. | 42 |

2.1) Dispositif instrumental principal.

Le dispositif expérimental se compose d'un microscope à effet tunnel (ou STM pour « Scanning Tunneling Microscope ») associé à un microscope optique inversé. Le microscope à effet tunnel est utilisé pour l'imagerie des nanostructures déposées et pour l'excitation des plasmons de surface. Le microscope optique inversé permet une localisation grossière (à ~ 200 nm) des nanostructures et la détection, entre autres, des photons émis par pertes radiatives des plasmons au travers de l'échantillon. L'ensemble est installé dans une boîte à gants qui peut être alimentée en azote, ce qui permet l'étude de systèmes sensibles à l'oxygène.

2.1.A) Excitation des plasmons de surface : le microscope à effet tunnel.

Le microscope à effet tunnel utilisé est un Nanoscope IVa de Veeco (maintenant Bruker-Nano). Il s'agit d'un système pouvant être utilisé soit comme microscope à effet tunnel, soit comme microscope à force atomique (AFM). Le STM fonctionne en mode courant constant. Dans ce mode, une boucle d'asservissement compare en permanence le courant traversant la jonction à une valeur de consigne définie par l'utilisateur. Elle corrige ensuite la distance entre la pointe STM et l'échantillon afin de garder le courant mesuré égal à la consigne.

Plusieurs types de pointes STM ont été utilisés pour les expériences en fonction des caractéristiques nécessaires: Tungstène, Platine Iridium, Argent et Or.

Les pointes en tungstène (W) sont gravées par électrochimie dans une solution de soude (cf Annexe A) par courant continu (DC). Le tungstène n'étant pas plasmonique dans le visible (partie réelle de la permittivité diélectrique supérieure à -1 en dessous de 960 nm [1]), ces pointes en tungstène n'ont pas de mode de résonance propre et sont donc « neutres » du point de vue plasmonique. Leur rayon de courbure inférieur à 50 nm permet de plus d'atteindre une très bonne résolution pour l'imagerie. Elles ont cependant une durée de vie limitée à cause de l'oxydation du tungstène en présence d'air.

Les pointes en argent (Ag) sont elles aussi gravées électrochimiquement, dans une solution d'ammoniaque à 32%, par courant continu (DC). Ces pointes argent permettent d'atteindre un taux d'émission de photons plus élevé que les pointes en tungstène [2, Ch. 4], [3]–[5]. Cependant, l'argent étant plasmonique dans le visible, ces pointes présentent des modes résonants propres ce qui empêche leur utilisation pour l'étude de modes résonants de nanostructures (comme les nanofils du Chap 5). Leur rayon de courbure est assez élevé, de l'ordre de 200 nm, et elles ont une durée de vie limitée à cause de l'oxydation de l'argent.

Les pointes en platine iridium (Pt-Ir) et en or (Au) sont obtenues par simple coupure mécanique d'un fil en biseau. Ce sont les équivalents chimiquement stables à l'air des pointes en tungstène et en argent mais leur rayon de courbure est très élevé (> 500 nm) et elles sont fortement asymétriques. Elles n'ont donc servi que pour vérifier certains résultats pour lesquels on voulait être sûr qu'il n'y avait pas d'oxyde de tungstène ou d'argent isolant sur la pointe.

2.1.B) Imagerie des plasmons de surface : le microscope optique inversé.

Le microscope à effet tunnel est monté sur un microscope optique inversé Axiovert 200M de Zeiss (fig 2.1) équipé de deux objectifs. Le premier est un objectif à air, de grossissement $\times 100$ et d'ouverture numérique 0,75 (Zeiss LD-EC Epiplan Neofluar). Le second est un objectif à immersion dans l'huile - d'indice optique 1,52 - de grossissement $\times 100$ et d'ouverture numérique 1,45 (Zeiss Alpha-plan Fluor). L'utilisation de l'un ou l'autre des objectifs dépend du processus auquel on s'intéresse donc de la lumière que l'on souhaite collecter. L'objectif à air permet de ne collecter que la lumière venant du gap plasmon sous la pointe STM, ou celle provenant des plasmons diffusés par des nanostructures. L'objectif à huile collecte en plus les pertes radiatives des plasmons propagatifs, qui ont lieu pour des angles supérieurs à l'angle critique air/verre. La lumière est ensuite envoyée sur l'un ou l'autre des dispositifs d'imagerie disponibles.

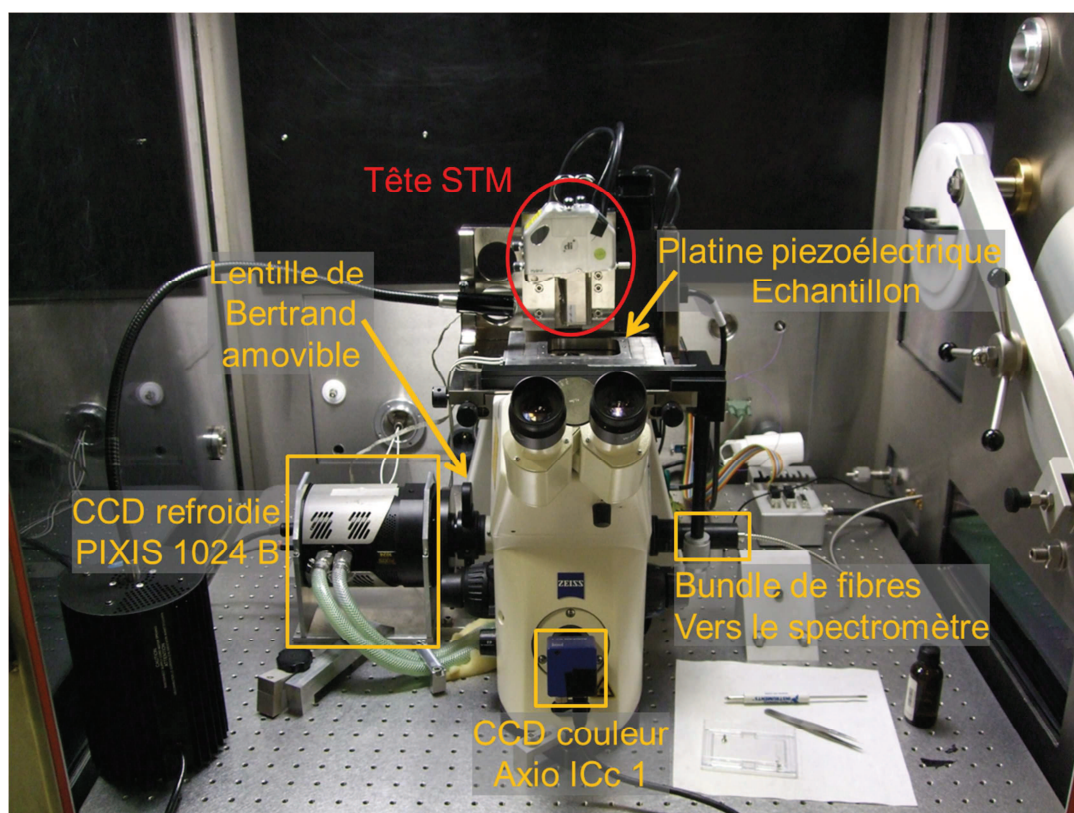


Fig 2.1 : Photographie du dispositif expérimental. Une tête STM/AFM Veeco associée à une électronique Nanoscope IVa est montée sur un microscope optique Zeiss. L'échantillon est positionné sur une platine piézoélectrique permettant son positionnement avec une précision nanométrique. La lumière est collectée par un des deux objectifs disponibles et envoyée sur l'un des trois dispositifs d'imagerie : (1) une caméra CCD couleur, (2) une caméra CCD refroidie permettant l'imagerie du plan image ou du plan de Fourier grâce à une lentille amovible, (3) un bundle de 49 fibres raccordé à un spectromètre à réseau (non présent sur l'image). L'ensemble est installé dans une boîte à gants permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Le premier système d'imagerie est une caméra CCD couleur AxioCam ICc 1 (Zeiss) de 1,4 millions de pixels. Cette caméra est utilisée lors des étapes de mise au point grossière du microscope et d'alignement de la pointe STM sur l'axe optique, et de manière occasionnelle lorsque des images en couleur sont requises, comme pour voir les couleurs diffusées en champ sombre par une

collection de nano-objets. Par contre, elle n'est pas assez sensible pour la détection des plasmons de surface excités par STM.

Le second détecteur est une caméra CCD PIXIS 1024B (Princeton Instruments) refroidie à -70°C par un module à effet Peltier et un circuit de circulation de liquide. La caméra compte 1 million de pixels de $13\text{ }\mu\text{m}$ de côté, rétroéclairés permettant d'atteindre une efficacité quantique de plus de 80% sur tout le domaine visible (450 – 800nm) (fig 2.2). Les images obtenues sont en noir et blanc codées sur 16 bits (65 536 niveaux de gris). Le temps de pose de la caméra peut être ajusté entre quelques ms et plusieurs dizaines de minutes (voire plus d'une heure) ce qui permet d'enregistrer des signaux très faibles avec un bon rapport signal sur bruit.

Nous avons placé une lentille amovible devant la caméra PIXIS, ce qui permet de passer de l'imagerie du plan réel (standard en microscopie) à celle du plan de Fourier. Le plan de Fourier représente la distribution angulaire de la lumière émise. Une autre manière d'appréhender ce plan de Fourier est de considérer que, pour une longueur d'onde donnée, il s'agit de la projection de l'espace des vecteurs d'onde dans un plan parallèle à la surface.

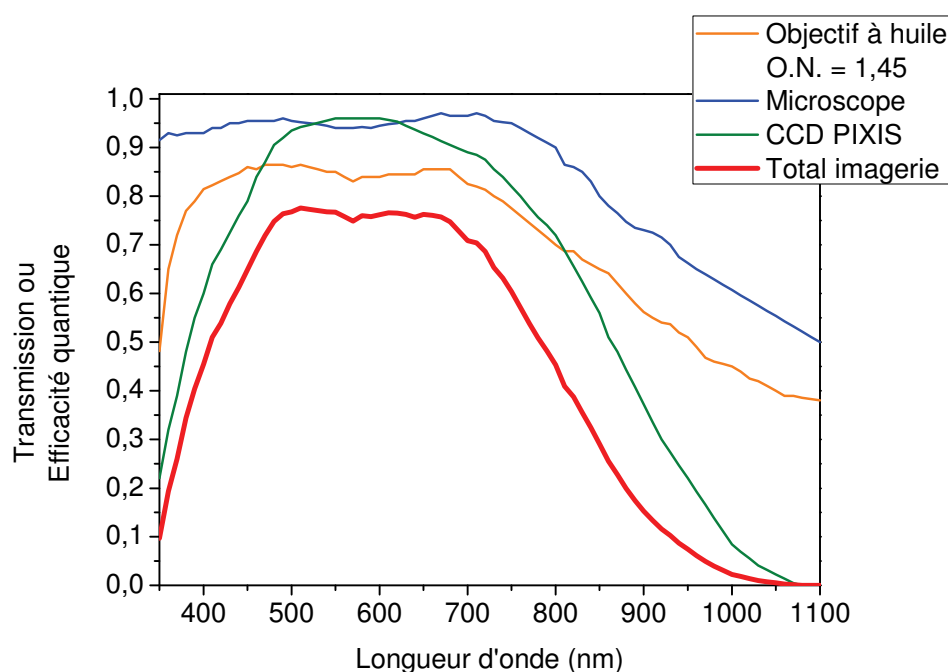


Fig 2.2 : Courbes de transmission (fournies par les fabricants) en fonction de la longueur d'onde pour l'objectif à huile, les optiques du microscope et efficacité quantique de la caméra CCD refroidie PIXIS 1024B. La courbe rouge plus épaisse correspond à la transmission totale du système optique. On note que 75% de la lumière est détectée sur la plage 500 – 700 nm. Dans le domaine du visible, entre 450 et 800 nm, plus de la moitié des photons émis sont détectés.

Le dernier détecteur est un spectromètre optique TRIAX 190 (Horiba - Jobin Yvon) couplé à une caméra CCD refroidie par azote liquide à 150 K (Symphony LN2). Ce spectromètre est relié au microscope optique par un faisceau (« bundle ») de 49 fibres optiques indépendantes les unes des autres et organisées selon le schéma de la figure 2.3. Chacune des 49 fibres du bundle a un diamètre de $200\text{ }\mu\text{m}$ et une ouverture numérique de 0,12.

Du côté du microscope, ces fibres sont réparties dans un disque de 2 mm de diamètre, centrée sur l'axe optique du microscope (fig 2.3). Avec un objectif de grossissement x100, cela correspond à une zone de collecte de 20 μm de diamètre à la surface de l'échantillon. La disposition des fibres à l'intérieur du disque de 2 mm donne un taux de remplissage d'à peine 50%. Cela signifie que la moitié des photons incidents sont perdus car ils arrivent entre deux fibres, d'où une transmission de 50% pour cette fibre optique (fig 2.4).

Du côté du spectromètre, les fibres sont disposées en deux lignes, ce qui permet de simuler une fente d'entrée rectangulaire de 5 mm par 350 μm pour le spectromètre (fig 2.3).

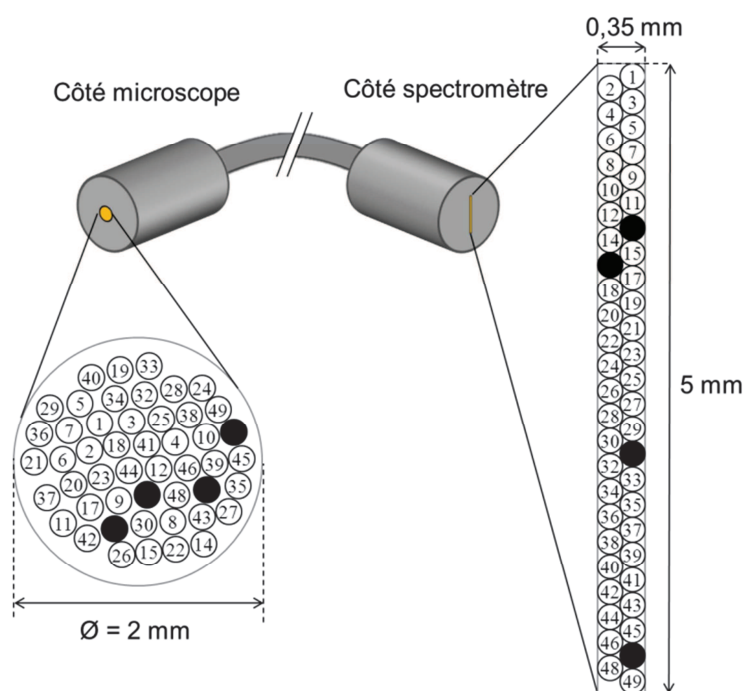


Fig 2.3 : Schéma détaillant l'organisation du bundle de 49 fibres raccordant le spectromètre au microscope optique. Du côté du microscope, les 49 fibres sont réparties dans un disque de 2 mm de diamètre. Du côté du spectromètre, elles sont réparties en deux lignes, formant ainsi la fente d'entrée du spectromètre. Les numéros indiqués dans chacune des fibres indiquent les correspondances (la lumière collectée sur la fibre N côté microscope est réémise par la fibre N côté spectromètre). En raison de la difficulté d'assemblage de ce bundle de fibres, le fournisseur ne peut garantir que toutes les fibres conduisent la lumière. Pour notre bundle de fibres, quatre fibres ne conduisent pas la lumière d'un bout à l'autre du bundle et sont représentées en noires sur le schéma.

Le spectromètre peut être utilisé au choix avec l'un des deux réseaux de diffraction en réflexion disponibles ou un miroir.

Le premier réseau (réseau C) est un réseau en échelottes (« blazed grating » en anglais) à 300 traits par mm, optimisé pour fonctionner à une longueur d'onde centrale de 600 nm. Avec ce réseau, il est possible d'enregistrer un spectre sur une plage de 400 nm. La plupart des spectres présentés dans cette thèse ont été obtenus avec ce réseau.

Le second réseau (réseau D) est un réseau holographique à 150 traits par mm, conçu pour fonctionner à une longueur d'onde centrale de 800 nm. Le spectre mesuré couvre alors toutes les longueurs d'onde détectables, de 400 nm à 1200 nm.

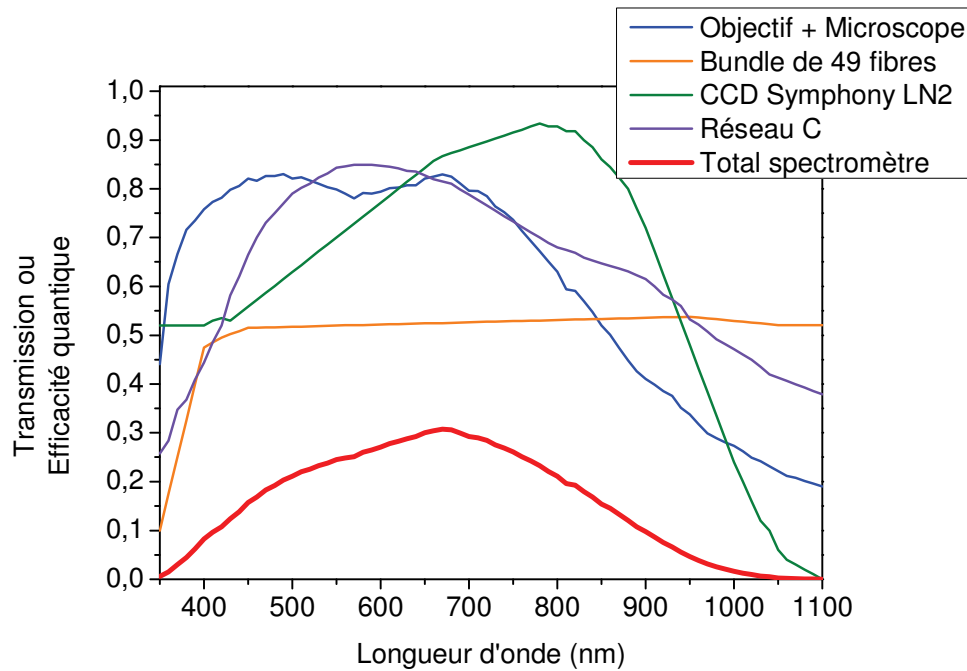


Fig 2.4 : Courbes de transmission (fournies par le fabricant) en fonction de la longueur d'onde pour le microscope (objectif à huile + optique) (courbe bleue), et le bundle de 49 fibres (courbe orange). Efficacité en réflexion de l'ordre 1 du réseau C (réseau en échelottes) (courbe violette) et efficacité quantique de la caméra CCD refroidie à l'azote liquide Symphony LN2 (courbe verte). La courbe rouge plus épaisse correspond à la transmission totale du système optique. On note qu'au mieux, 30% des photons émis sont détectés, pour une longueur d'onde de 700 nm.

Une remarque importante sur ce spectromètre concerne sa résolution. Pour un spectromètre, la résolution est en général déterminée à la fois par les caractéristiques du réseau diffractant et par celles de la fente d'entrée. Dans notre cas, la fente d'entrée du spectromètre est composée de deux rangées de fibres de 200 μm de diamètre, et espacées d'environ 150 μm . Ainsi, si on envoie de la lumière parfaitement monochromatique vers le spectromètre, on ne voit pas une raie, mais deux. La première raie provient de la rangée de fibres de droite, la seconde de la rangée de gauche. De plus, chaque fibre se comporte comme une source étendue spatialement, ce qui a pour conséquence d'élargir la raie mesurée. La résolution spectrale de notre spectromètre est donc limitée plus par la géométrie du bundle de fibres que par les caractéristiques des réseaux utilisés.

Le spectre de la figure 2.5 illustre ce phénomène. Ce spectre a été enregistré en utilisant le réseau C avec un laser He-Ne illuminant les 49 fibres d'entrée. D'une part, on distingue nettement les deux raies, l'une centrée à 631,8 nm, l'autre à 634,1 nm, c'est-à-dire de part et d'autre de la longueur d'onde réelle de 632,8 nm. D'autre part, chacune des deux raies présente une largeur totale estimée à 6 nm, ce qui correspond à une dizaine de pixels sur le détecteur. La dimension d'un pixel du détecteur étant de 26 μm , et le grossissement du spectromètre entre la fente d'entrée et le détecteur étant de 1, cette largeur d'une dizaine de pixels est compatible avec la largeur attendue

pour une source ayant une extension spatiale de 200 μm . La résolution de notre spectromètre n'est donc pas limitée par les performances des réseaux mais par la géométrie du faisceau de fibres lui servant de fente d'entrée

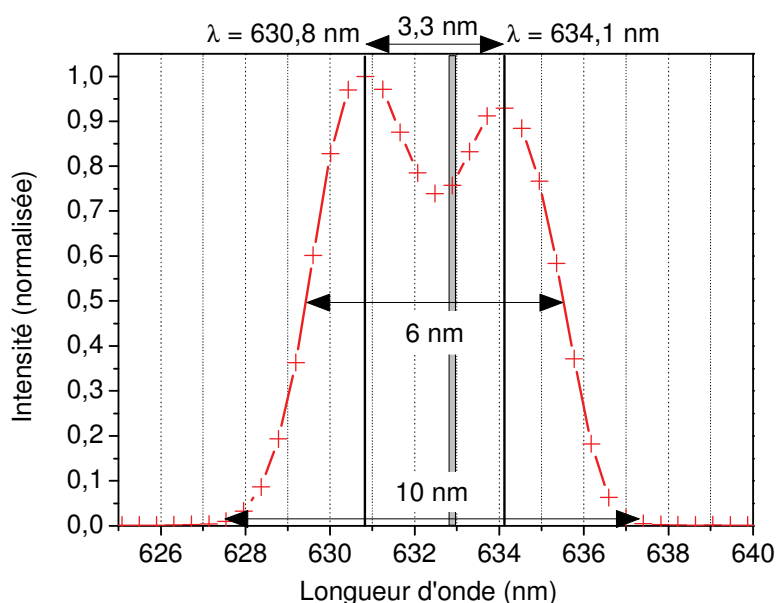


Fig 2.5 : Spectre en longueur d'onde enregistré avec le réseau C (réseau en échelottes) quand un laser He-Ne ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) éclaire les 49 fibres du bundle. On distingue deux pics correspondant à la lumière transmise par les fibres paires (maximum à $\lambda=630,8 \text{ nm}$) et impaires (maximum à $\lambda=634,1 \text{ nm}$) telles que définies dans la figure 2.3. La largeur de chacun des pics est due à l'extension spatiale des fibres constituant la fente d'entrée du spectromètre. La longueur d'onde théorique, représentée par la bande grise, est située à peu près au niveau du minimum d'intensité.

Pour les 3 détecteurs décrits précédemment (CCD couleur, CCD refroidie et spectromètre), la gamme spectrale de travail se situe dans le visible et le proche IR, entre 400 et 1000 nm (figs 2.2 et 2.4). Pour les basses longueurs d'onde, la limitation vient de l'absorption du verre, donc de toutes les optiques du microscope, dans l'UV. Pour les hautes longueurs d'ondes, la limitation vient des caméras CCD utilisant la technologie silicium, dont le gap à 1,1 eV ne permet pas la détection des photons IR.

Dans le cas du spectromètre, on constate que la courbe de transmission n'est pas plate mais présente un maximum autour de 700 nm. Pour cette raison, les spectres présentés dans cette thèse seront tous corrigés par cette transmission instrumentale.

2.II) Développement instrumental.

2.II.A) La platine piézo-électrique XY.

Le porte échantillon du microscope optique est muni de deux systèmes de positionnement. Le premier est une platine manuelle, montée de série, et utilisée pour le centrage grossier de la zone d'intérêt. Sur cette platine manuelle est montée une platine piézo-électrique deux axes (Nano-Bio 2200, MadCityLab) autorisant des déplacements plus précis de l'échantillon mais dont la course est limitée à 200 μm .

La précision du positionnement de la platine est garantie par une boucle d'asservissement électronique (closed loop), qui compense les dérives des actuators piézo-électriques X et Y. Seulement, du fait de cette correction permanente, cette boucle d'asservissement est une source de vibrations de l'échantillon dans les deux axes horizontaux, ce qui est nuisible pour un STM. Il n'est donc pas possible d'utiliser cette boucle d'asservissement électronique pour nos expériences.

Or, la désactivation de cette boucle d'asservissement a deux conséquences, l'une sur la précision du positionnement, l'autre sur sa reproductibilité. En effet, la boucle coupée, le caractère non parfaitement linéaire de la réponse des piézos ainsi que le couplage entre les piézos X et Y ne sont plus compensés. La position atteinte par le piézo X sera donc dépendante à la fois de la position demandée au piézo X (au centre où la calibration linéaire est correcte, ou sur le bord où elle l'est moins) et de la position demandée au piézo Y via le couplage. Ensuite, la dérive des piézos dans les quelques dizaines de millisecondes suivant le déplacement initial n'est plus compensée, ce qui affecte la reproductibilité du positionnement. La position finale dépend alors de la longueur du déplacement et de sa direction. Tout cela amène des erreurs de positionnement pouvant atteindre le micromètre.

Cette précision au micromètre est suffisante lors d'expériences sur des films continus 2D, pour lesquels la zone centrée n'a que peu d'importance. Mais elle devient très vite limitante lorsque l'on souhaite utiliser des nano-objets de dimensions inférieures au micromètre. Pour atteindre une précision de positionnement de l'ordre de la dizaine de nanomètres, j'ai développé une boucle d'asservissement numérique itérative sous Labview dont le principe est donné dans la figure 2.6 ci-après. Contrairement à la boucle électronique, cette boucle numérique a l'avantage de se couper d'elle-même lorsque la position est atteinte avec la précision souhaitée, donc il n'y a plus de vibration de la platine.

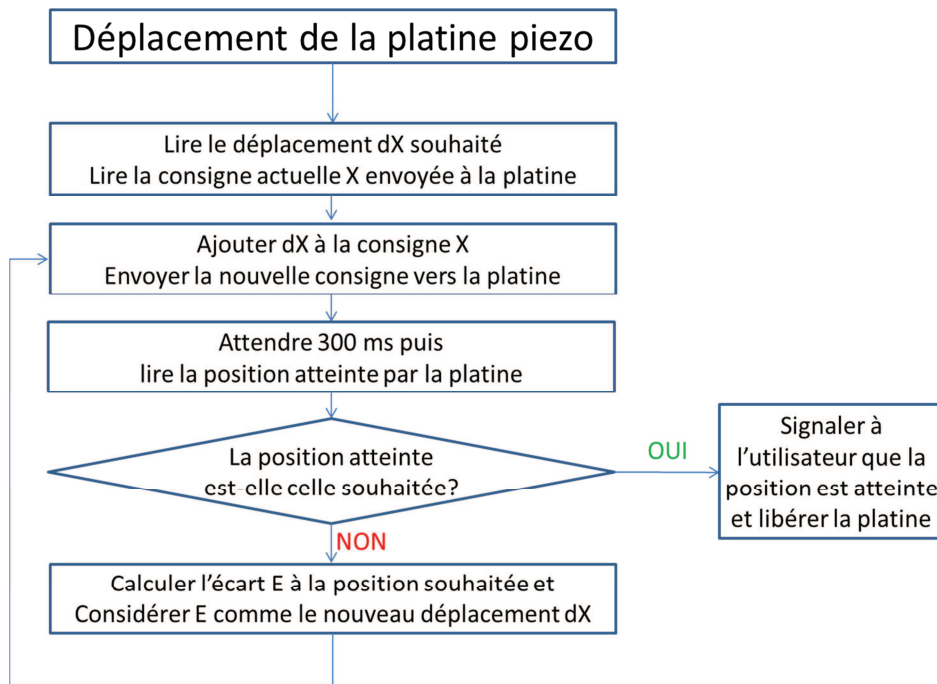


Fig 2.6 : Diagramme logique utilisé pour l'algorithme d'asservissement en position de la platine piézoélectrique. Le même algorithme est utilisé en parallèle pour les piézos X et Y.

2.II.B) Résolution spatiale des spectres en longueur d'onde.

Comme indiqué dans la section 2.I, la mesure des spectres en longueur d'onde est réalisée par l'intermédiaire d'un bundle de 49 fibres indépendantes, lequel collecte la lumière issue d'une zone de 20 μm de diamètre à la surface de l'échantillon. On pourrait alors utiliser le fait que les fibres sont indépendantes pour réaliser une cartographie spectrale de l'échantillon, en traçant le spectre collecté par chacune des fibres individuelles. La résolution spatiale de cette cartographie serait alors de 2 μm . Cette idée se heurte toutefois à une contrainte expérimentale car la disposition des fibres à l'entrée du spectromètre, en deux lignes parallèles (fig 2.3), rend impossible l'enregistrement du spectre de la lumière émise pour chaque fibre individuellement. Au mieux, on peut obtenir le spectre pour deux fibres qui sont côte à côte du côté du spectromètre, mais qui peuvent être très éloignées du côté du microscope.

Une alternative est d'enregistrer le spectre obtenu lorsque seule une fibre est éclairée du côté du microscope, les 48 autres étant obturées. On a alors un spectre qui correspond à la lumière issue d'une zone de 2 μm de diamètre à la surface de l'échantillon. Pour réaliser cette opération, j'ai développé avec le bureau d'étude et réalisation mécanique de l'ISMO un dispositif à positionner devant le bundle de fibres du côté du microscope. Ce système se compose d'une partie fixe (en bleu sur la figure 2.7), qui permet de solidariser l'étui métallique contenant le bundle de fibres au microscope optique, et d'une partie mobile dans laquelle sont percées plusieurs ouvertures.

La première ouverture est un disque de 2,5 mm de diamètre. Ce diamètre est légèrement supérieur au diamètre du bundle de fibres, ce qui permet d'éclairer les 49 fibres, comme c'était le cas

avant l'ajout du dispositif (rétrocompatibilité). La seconde ouverture est un disque de 200 μm de diamètre (Agar Scientific, A0221P). Ce diamètre est égal au diamètre d'une fibre individuelle. On peut ainsi cacher 48 fibres pour ne garder qu'une seule fibre éclairée. Afin de pouvoir déplacer et positionner précisément l'ouverture de 200 μm devant l'une ou l'autre des fibres du bundle, la partie mobile supportant les ouvertures est fixée sur un translateur micrométrique 2 axes commercial.

Accessoirement, cette modification du système amène une meilleure résolution des spectres en longueur d'onde puisque nous n'utilisons plus qu'une seule fibre. Une raie parfaitement monochromatique, ne donnera donc plus deux raies larges sur le détecteur mais une seule. La largeur spectrale à mi-hauteur mesurée pour une raie parfaitement monochromatique passe ainsi de 6 nm à 3 nm (fig 2.8).

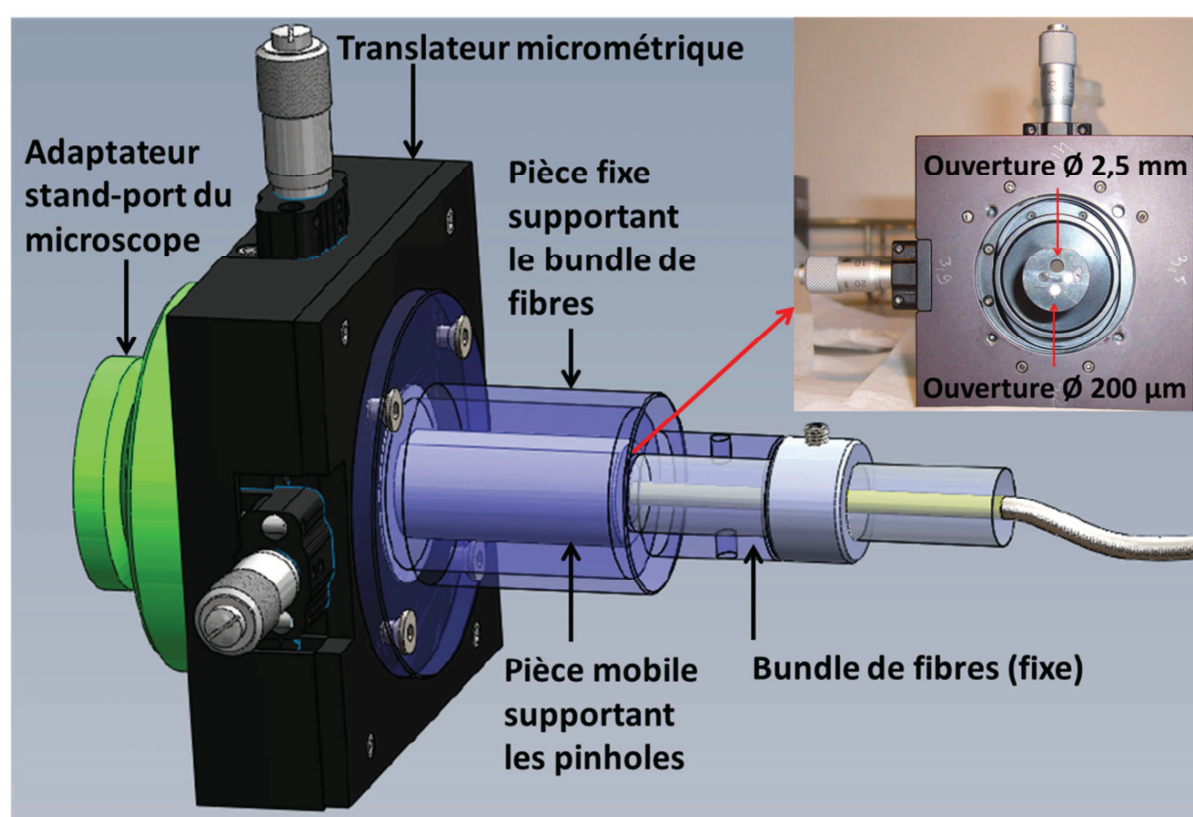


Fig 2.7 : Schéma du système permettant l'enregistrement de spectres en longueur d'onde avec une résolution spatiale de 2 μm . Un translateur micrométrique 2 axes (en noir) permet de déplacer un pinhole de 200 μm de diamètre devant le bundle de fibre. La photographie en encart, prise alors que la pièce en supportant la fibre optique - en bleue - était démontée, montre l'arrangement des différentes ouvertures. Seules les deux ouvertures de 2,5 mm (collecte sur les 49 fibres du bundle) et de 200 μm (collecte sur une seule fibre) ont été utilisées.

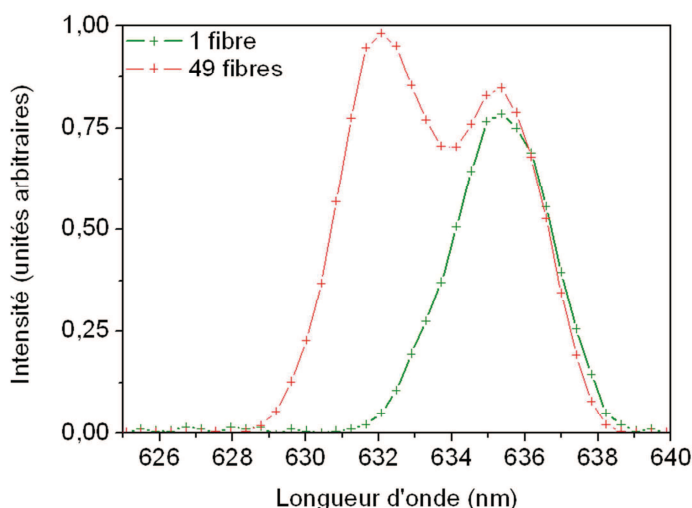


Fig 2.8 : Spectres en longueur d'onde enregistré avec le réseau C lorsque la source lumineuse est un laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm). La courbe rouge est celle présentée en figure 2.5, enregistrée lorsque les 49 fibres du bundle sont éclairées. La courbe verte correspond au spectre obtenu lorsque seule la fibre n°1 est éclairée. On note une diminution d'un facteur 2 de la largeur à mi-hauteur.

2.II.C) Mesure de spectres en simultané.

Comme nous le verrons dans le chapitre 5, lors des expériences sur les nanofils d'or, il nous est apparu intéressant d'enregistrer **simultanément** le spectre en deux endroits de la surface. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, les fibres du côté du spectromètre sont alignées sur deux lignes, donc on ne peut pas enregistrer le spectre de chaque fibre du bundle individuellement lorsque toutes les fibres sont éclairées. On ne peut pas non plus utiliser un cache percé de deux ouvertures de 200 μm , une pour chaque fibre sélectionnée puisque dans ce cas, c'est la précision du positionnement d'un trou par rapport à l'autre qui pose problème. Si on veut pouvoir mesurer les spectres simultanément en deux endroits, il faut donc trouver un autre moyen.

Pour ce faire, on réutilise le dispositif positionné devant le bundle de fibres du côté du microscope et décrit précédemment, mais cette fois, on utilise l'ouverture circulaire de 2,5 mm de diamètre. En utilisation normale, cette ouverture est centrée sur le centre du bundle de fibres afin que les 49 fibres soient éclairées. Dans le cas de la mesure de spectres en simultanée, l'ouverture est décentrée, de manière à ce qu'environ la moitié des fibres soient éclairées, et l'autre moitié soient cachées (fig 2.9.a).

Sur la caméra du spectromètre, on va dans un premier temps imager le bundle de fibres (fig 2.9.c) en remplaçant le réseau de diffraction par un miroir afin de savoir quelles fibres sont effectivement cachées, et lesquelles reçoivent encore un signal. Ensuite, parmi les fibres recevant encore un signal, on repère celles qui n'ont pas de voisine sur leur ligne côté spectromètre. Dans l'exemple de la figure 2.9, on a ainsi 5 fibres candidates (n° 1, 7, 10, 38 et 49). Pour toutes les autres, il y a au moins une voisine recevant du signal sur la même ligne, donc on ne pourra pas séparer les spectres issus de ces deux fibres voisines.

L'étape suivante est une étape de filtrage informatique grâce au logiciel contrôlant la caméra du spectromètre. Ainsi, au lieu de lire toute la caméra d'un coup pour ne récupérer qu'un seul spectre, on va diviser la caméra en plusieurs zones d'intérêts, « représentées » par les rectangles

colorés de la figure 2.9.b. On obtiendra alors un spectre pour chaque fibre candidate. Il suffit ensuite de faire correspondre chaque spectre à la zone de l'échantillon correspondante pour obtenir la « cartographie spectrale » de l'échantillon avec une résolution de 2 μm .

En pratique, il est assez « aléatoire » et difficile de positionner l'échantillon en premier puis de déplacer le cache devant le bundle de fibres côté microscope afin de collecter le spectre des zones de l'échantillon désirées. On fait donc l'inverse. On positionne d'abord le cache devant le bundle de fibres, on repère la position des zones collectées par les fibres isolées, et on s'arrange en déplaçant l'échantillon à l'aide de la platine piézo-électrique pour que les zones de l'échantillon désirées se positionnent au niveau de ces zones collectées.

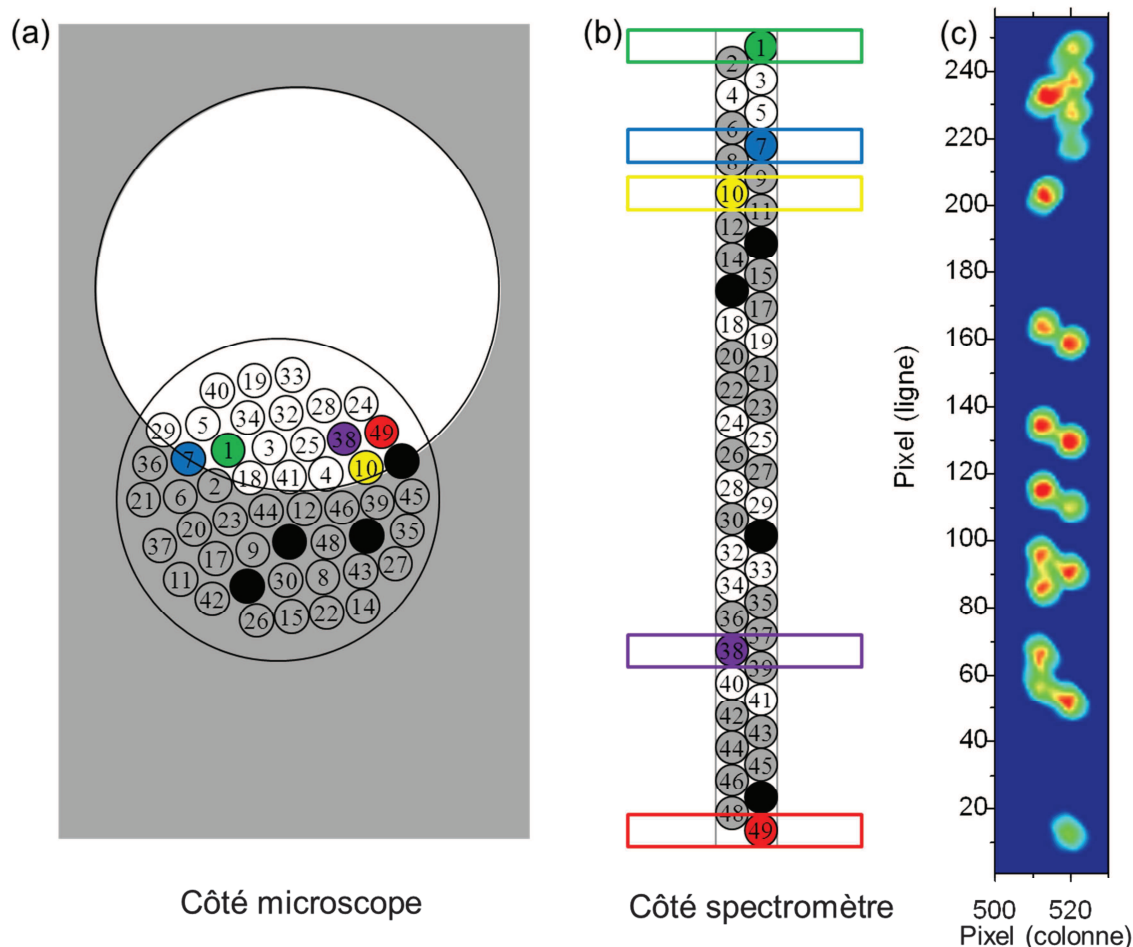


Fig 2.9 : Schémas de principe pour la mesure de spectres en simultané. (a) Position de l'ouverture de 2,5 mm de diamètre devant le bundle de fibre côté microscope lors de l'enregistrement. Image mesurée (c) et interprétation (b) de l'image enregistrée avec le spectromètre en remplaçant le réseau par le miroir. Sur le schéma b, les fibres ne recevant pas de lumière sont grisées, et celles pouvant être utilisées pour la mesure de spectre en simultané, c'est-à-dire celles dont les deux voisines sont grisées, sont repérées par des couleurs. La position de ces fibres colorées est reprise sur le schéma a, ce qui permet d'associer chaque spectre à une zone de 2 μm à la surface de l'échantillon. En pratique, seul un couple de fibres a été utilisé dans cette thèse. Il s'agit du couple [1, 49] car, ces fibres n'ayant qu'une seule voisine, il est plus facile de les isoler.

2.II.D) Résolution du plan de Fourier.

A l'origine, l'imagerie du plan de Fourier était obtenue par l'ajout d'une lentille de faible focale (lentille de Bertrand) devant la caméra CDD (fig 2.10.a). Ce système était proposé par le fabricant pour vérifier la position du faisceau laser dans le plan de Fourier lors d'excitation TIRF (Total Internal Reflection Fluorescence) par exemple et le but n'était alors pas d'obtenir un plan de Fourier résolu. Avec ce système, le plan de Fourier obtenu est donc peu résolu avec, dans le cas de l'objectif à huile d'ouverture 1,45, un diamètre apparent de seulement 1,25 mm sur la caméra, soit moins de 100 pixels sur les 1024 que compte le détecteur (fig 2.11.a). Si on compare avec la dimension du plan de Fourier objet, situé au niveau de la pupille de sortie de l'objectif, et mesurant 4,78 mm de diamètre, on obtient un grandissement de 0,26. Cela peut poser problème pour mesurer précisément la position et la largeur à mi-hauteur du pic plasmon par exemple. Ainsi, comme l'illustre la figure 2.11.d, la position de ce pic n'est mesurable qu'à 0,05 unités de $k_{||}/k_0$ près (quand sur tout le domaine visible, les variations attendues sont d'à peine 0,04) et sa largeur à mi-hauteur vaut à peine 3 pixels.

D'autres problèmes venaient du choix de la lentille de Bertrand utilisée. Ainsi, la faible distance focale de la lentille, estimée à 35,5 mm, implique une profondeur de champ très faible. La netteté du plan de Fourier peut alors rapidement être dégradée si la caméra n'est pas parfaitement positionnée. D'autre part, la lentille de Bertrand du système commercial a un diamètre de seulement 6,35 mm (1/4"), quand le reste du microscope fonctionne avec des optiques de 25,4 mm (1") de diamètre. Il en résulte qu'une partie de la lumière va passer par les bords de la lentille, ce qui sera source d'aberrations. En pratique, ces aberrations apparaissent dès que de la lumière est émise d'une zone de l'échantillon située à plus de 30 μm de l'axe optique. Autrement dit, avec des plasmons de surface excités par STM à symétrie radiale, et ayant une longueur de propagation de l'ordre de 10 à 15 μm , le seul moyen de ne pas subir ces artefacts est de positionner la pointe STM strictement sur l'axe optique.

Afin d'améliorer la résolution et la netteté du plan de Fourier image, j'ai modifié le diamètre et la position de la lentille utilisée pour imager le plan de Fourier. Avec la nouvelle organisation (fig 2.10.b), la lentille de Bertrand est maintenant positionnée entre l'objectif et la lentille de tube, au niveau de la tirette initialement prévue pour les filtres en longueur d'onde. La distance focale de la lentille est alors choisie de manière à ce que la pupille de sortie de l'objectif, où se situe le plan de Fourier, se trouve dans le plan focal objet de la lentille de Bertrand. Dans notre cas, cela donne une focale de 100 mm. L'image intermédiaire du plan de Fourier par cette lentille de Bertrand se trouve donc à l'infini.

Cette image intermédiaire à l'infini devient pour la lentille de tube un objet à l'infini. Or, par construction, cette lentille de tube est prévue pour faire l'image sur la caméra d'un objet à l'infini. Avec cette configuration, le grandissement du plan de Fourier s'obtient simplement en faisant le rapport entre la distance focale de la lentille et la distance focale de la lentille de Bertrand. Le grandissement est ainsi de $165/100 = 1,65$. Le plan de Fourier a alors un diamètre apparent de 7,9 mm sur la caméra, soit un peu plus de 600 pixels (fig 2.11.b) ce qui permet d'optimiser l'utilisation du détecteur (1024x1024 pixels). Il est alors possible de mesurer précisément la position et la largeur à mi-hauteur du pic plasmon (fig 2.11.d, courbe verte). On trouve alors, pour un film de 50 nm d'or, un vecteur d'onde plasmon égal à $1,035 \pm 0,004.k_{\text{air}}$, ce qui correspond bien à la valeur théorique de

1,034 obtenue avec le logiciel libre Winspall [6], [7] pour une longueur d'onde dans le vide de 700 nm (fig 2.11.d, courbe bleue).

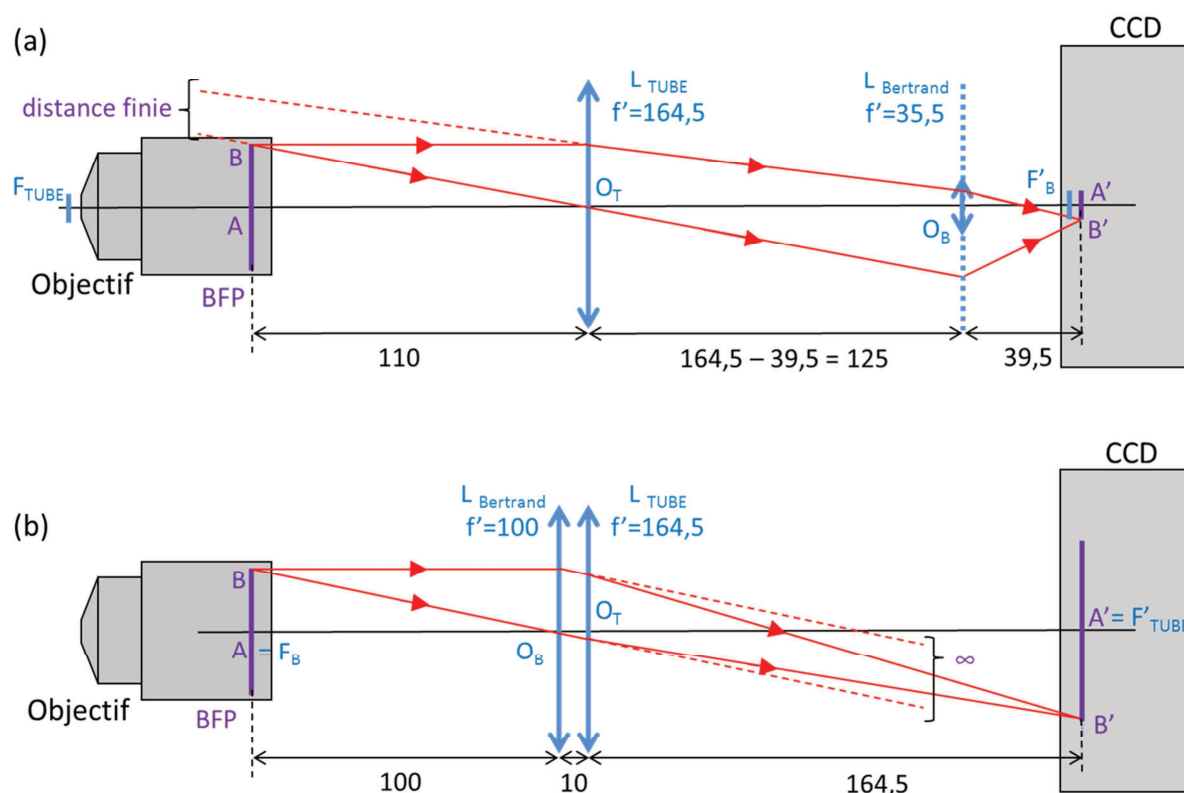


Fig 2.10 : Schémas de principe de l'imagerie du plan de Fourier avec le système commercial (a) et avec le système modifié (b). Dans le cas du système commercial, le choix de la lentille de Bertrand ($L_{Bertrand}$) donne un plan de Fourier image ($A'B'$) plus petit que le plan de Fourier d'origine (AB). Avec le système modifié, le plan de Fourier d'origine se situe dans le plan focal objet de la lentille de Bertrand, et ce qui place le plan de Fourier image dans le plan focal image de la lentille tube. Le plan de Fourier image obtenu avec le système modifié est alors plus de 6 fois plus large que celui obtenu avec le système commercial.

Légende (aussi valable pour la figure 2.12):

La ligne noire horizontale repère la position de l'axe optique du montage optique, identique pour toutes les lentilles. Le trajet des faisceaux lumineux est représenté par les lignes fléchées rouges. Les points O_T (resp. O_B) repère la position du centre optique de la lentille tube (resp. lentille de Bertrand) assimilée à une lentille mince unique. Les points F_{TUBE} et F'_{TUBE} (resp. F_B et F'_B) indiquent la position de ses points focaux objet et image de la lentille tube (resp. lentille de Bertrand) lorsque cela est nécessaire. La position des plans de Fourier objet (AB) et image ($A'B'$) sont repérés par les lignes violettes.

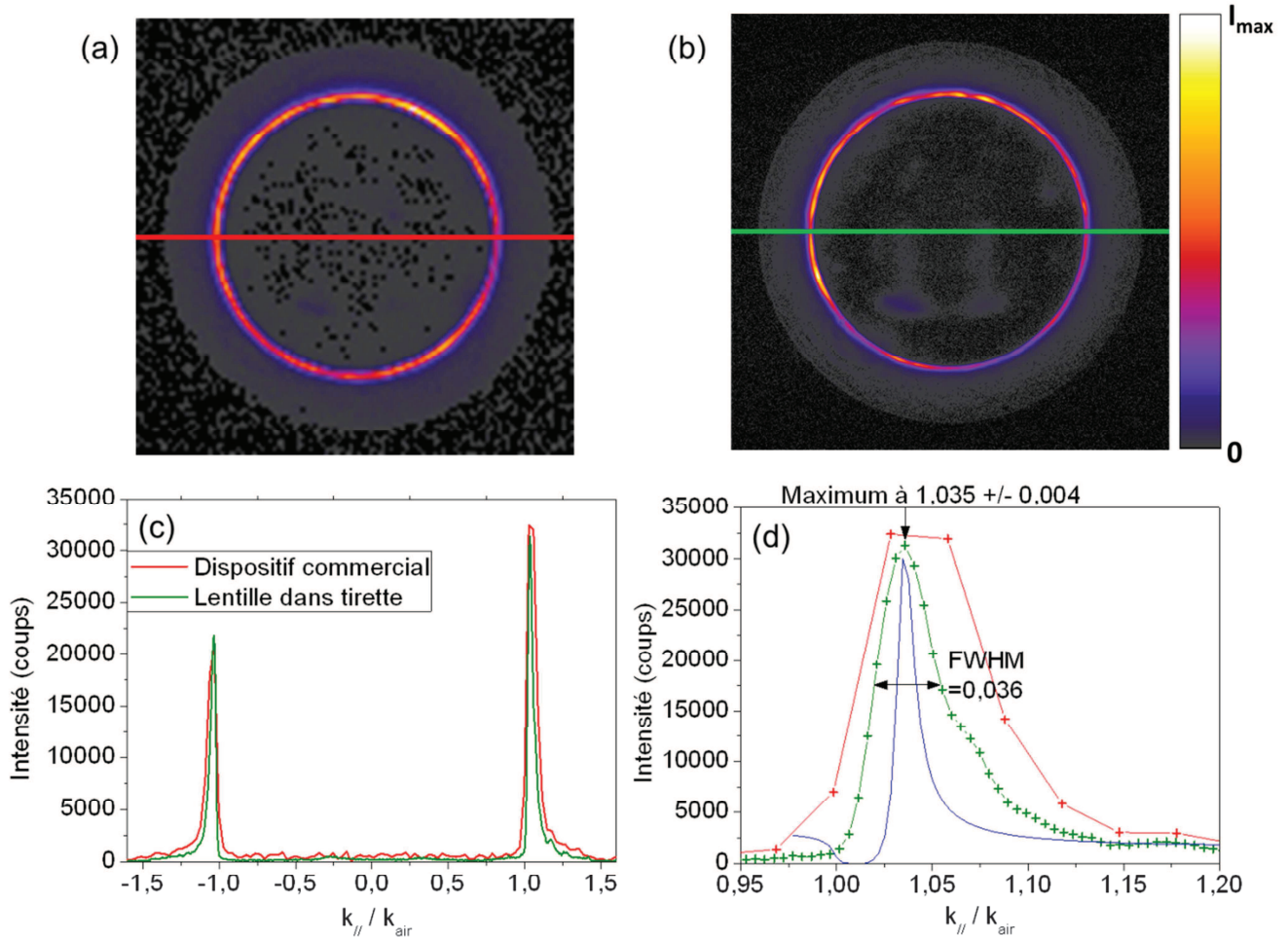


Fig 2.11 : Images du plan de Fourier enregistrées lors de l'excitation de plasmons de surface propagatifs par une pointe STM en tungstène sur un film d'or de 50 nm d'épaisseur. (a) Image obtenue en utilisant le dispositif commercial initialement présent. (b) Image obtenue en plaçant une lentille dans la tirette initialement prévue pour les filtres.

(c) Coupes des images (a) et (b) aux positions repérées par les lignes continues. On peut constater que l'allure générale des deux coupes est identique. (d) Zoom sur la zone correspondant au pic d'émission des plasmons. Chaque point correspond à la mesure sur un pixel de la caméra, la courbe bleue continue est un calcul théorique avec le logiciel libre Winspall (Film d'or de 50 nm sur 4 nm de Chrome déposé sur verre, $\lambda = 700$ nm). On note qu'avec le dispositif commercial (courbe rouge), ce pic est mal résolu puisque sa largeur à mi-hauteur fait moins de 3 pixels, ce qui n'est plus le cas lorsque l'on place la lentille dans la tirette (courbe verte).

On note aussi que la largeur à mi-hauteur de la courbe expérimentale est supérieure à celle de la courbe théorique. Cela s'explique en partie par le fait que la courbe expérimentale n'est pas monochromatique. Aussi, comme le $k_{//} / k_{air}$ central des plasmons varie légèrement avec la longueur d'onde (1,025 à 750 nm, 1,04 à 650 nm), on a un élargissement apparent du pic.

2.II.E) Imagerie du plan de Fourier résolu spatialement.

La dernière amélioration apportée au montage expérimental concerne une nouvelle fois l'imagerie du plan de Fourier. En effet, aussi bien avec le système commercial initial, qu'avec l'amélioration décrite dans la partie précédente, le plan de Fourier est obtenu en collectant de la lumière venant de tout l'échantillon. Or, il peut être intéressant de se limiter à la lumière venant d'une petite zone seulement de l'échantillon, comme nous le verrons avec les nanofibres organiques au chapitre 6. On peut alors bloquer la lumière venant du reste de l'échantillon, et ne garder que le signal d'intérêt, autrement dit, réaliser un filtrage dans l'espace réel.

Pour réaliser ce filtrage, une solution est de positionner un filtre (diaphragme, pinhole,...) dans un plan conjugué avec le plan de l'échantillon. Or, étant donnée la configuration du microscope, le seul endroit où un tel plan existe coïncide avec la position actuelle de la surface sensible de la caméra. Il faut donc déporter la caméra afin de pouvoir accéder à ce plan image de l'échantillon. Ce déplacement de la caméra est toutefois limité par les contraintes d'encombrement inhérentes au travail dans une boîte à gants. Ainsi, on ne peut déporter la caméra que de 120 mm au maximum. La principale conséquence de cette contrainte d'encombrement est ainsi la nécessité d'utiliser une lentille de faible distance focale (50 mm) positionnée entre le diaphragme et la caméra pour imager le plan de Fourier. On se retrouve donc dans une situation comparable à celle du montage commercial initial. Le plan de Fourier obtenu est de petite taille (1,36 mm de diamètre soit un grossissement de 0,28) et sa netteté est très sensible au positionnement de la caméra.

Ensuite, pour aligner avec précision la zone d'intérêt de l'échantillon avec l'ouverture du diaphragme, il faut aussi être capable d'imager ce diaphragme sur la caméra. Pour cela, on utilise un système de deux lentilles positionnées entre le diaphragme et la caméra. La première lentille, de focale 40 mm, est positionnée afin que le diaphragme se trouve dans son plan focal objet. L'image du diaphragme est donc renvoyée à l'infini. Cette image est alors reprise par la seconde lentille, de focale 50 mm, dont le plan focal image coïncide avec la surface sensible de la caméra. Le schéma de principe du système est détaillé dans la figure 2.12.a.

La conception mécanique du système doit permettre de passer du mode d'alignement du diaphragme au mode d'imagerie du plan de Fourier. Il est donc nécessaire que toutes les lentilles utilisées soient amovibles. Comme elles ont de faibles distances focales, la netteté des images est très sensible à la position de ces lentilles amovibles. Il faut donc créer un système suffisamment précis et robuste pour que la position des lentilles ne varie pas au cours du temps.

Ce système, dont une photographie est disponible en figure 2.13, a été mis au point avec l'aide du service étude et réalisation mécanique de l'ISMO. Il s'agit d'un tube en plastique noir à l'intérieur duquel ont été aménagés deux logements et qui se fixe au port de sortie du microscope. La fiabilité du positionnement des lentilles est assurée par un effet de contrainte mécanique. Ainsi, la largeur des logements est égale (à 0,5 mm près) à la largeur des supports de lentilles, ce qui assure que ces supports de lentilles ne peuvent pas être déplacés le long de l'axe optique, ni être tiltés.

2.III) Dispositif instrumental secondaire.

En parallèle du dispositif instrumental décrit dans les parties 2.I et 2.II (et appelé par la suite Veeco/Zeiss), j'ai aussi utilisé de manière plus marginale un second dispositif composé d'un AFM Nanowizard III (JPK) muni du module STM monté sur un microscope optique inversé Nikon Eclipse Ti. Ce second dispositif (appelé par la suite JPK/Nikon) est une copie plus modulable au niveau du traitement optique du signal que le dispositif Veeco/Zeiss.

En effet, le dispositif Veeco/Zeiss étant enfermé dans une boîte à gants, il n'y pas suffisamment d'espace pour installer un circuit optique complexe, et le traitement optique de la lumière émise est donc limité. Le dispositif JPK/Nikon est installé à l'air, sur une grande table optique. Il ne permet donc pas de travailler sous atmosphère contrôlée d'azote, ce qui empêche son utilisation avec les quelques systèmes très sensibles à l'oxygène que nous utilisons (films d'argent, nanofibres organiques,...). Cependant, il dispose, entre autres, (1) d'un système de comptage de photons rapide, et (2) d'une caméra CCD refroidie plus rapide que le montage Veeco/Zeiss. N'ayant pas moi-même installé ce second dispositif, et l'ayant très peu utilisé, je ne m'y attarderai que lorsque cela sera nécessaire. Il s'agit de (1) la détection du temps d'arrivée des photons avec une grande résolution temporelle et un bon rapport signal sur bruit (cf. chap 3), et (2) la possibilité de suivre le scintillement d'émetteurs fluorescents avec une bonne résolution temporelle (cf. chap 7).

2.IV) Fabrication des échantillons.

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, le montage expérimental se compose d'un microscope à effet tunnel monté sur un microscope optique inversé. L'excitation des plasmons de surface a donc lieu d'un côté de l'échantillon, et on collecte de la lumière (pertes radiatives des plasmons, émission dipolaire du mode de gap,...) de l'autre côté de l'échantillon. Cela implique l'utilisation d'échantillons spécifiques, composés d'un film métallique d'or ou d'argent déposé sur une lamelle de verre. Le film métallique doit être suffisamment épais pour permettre la propagation des plasmons sur des distances micrométriques, tout en étant suffisamment fin pour permettre l'émission de lumière par pertes radiatives des plasmons propagatifs. Dans le cas des films d'or ou d'argent, un bon compromis est une épaisseur de 50 nm. La lamelle de verre utilisée doit être elle aussi adaptée à nos objectifs de microscope. L'objectif le plus utilisé au cours de ma thèse est un objectif à immersion dans l'huile, conçu pour travailler avec des lamelles de verre de 170 μm d'épaisseur. Afin d'éviter au maximum les aberrations optiques, nous devons donc déposer le film métallique sur ce type de lamelles.

La fabrication des échantillons a été réalisée en salle blanche, grâce aux équipements de la centrale de technologie IEF-Minerve, sur le campus de l'Université Paris Sud.

La première étape de la fabrication consiste à préparer les lamelles de verre. Cette étape est importante car elle permet de nettoyer et d'aplanir la surface du verre en éliminant les poussières et aspérités pouvant exister à la surface du verre. Cette étape de préparation des lamelles de verre est nécessaire car, comme nous déposons des films minces, toute poussière ou aspérité dont la

dimension avoisine ou dépasse la dizaine de nanomètres se verra une fois le film métallique déposé, et pourra agir comme un centre diffuseur de plasmons.

Ce nettoyage des lamelles est réalisé par frottement mécanique (à la main) des lamelles de verre à l'aide d'un papier imbibé d'un mélange eau/RBS/ CaCO_3 . Le RBS est un surfactant permettant d'éliminer les contaminants organiques comme les traces de doigts. Le CaCO_3 (carbonate de calcium) forme des petits grains solides qui vont lisser les éventuelles aspérités à la surface lors du frottement. Afin d'éliminer les résidus de CaCO_3 , les lamelles sont ensuite rincées dans une solution d'acide chlorhydrique à 10%, puis séchées sous flux d'azote. On peut ainsi obtenir des lamelles de verre dont les variations de hauteur pic à vallée sont inférieures au nanomètre sur des distances de plusieurs micromètres (fig 2.14 a). On place alors rapidement ces lamelles de verre préparées dans le bâti d'évaporation sous vide afin d'éviter toute recontamination.

Le dépôt des films métalliques s'effectue dans un bâti Plassys MEB 550S. Il s'agit d'une évaporation assistée par faisceau d'électrons réalisée sous vide secondaire (10^{-7} mbar). En pratique, un faisceau d'électrons de haute énergie (~ 10 keV) est focalisé sur un creuset contenant le métal (chrome, or, argent) à évaporer. Lors de l'impact, le métal est projeté sous forme de petits clusters de quelques nm de diamètre et va se déposer sur la lamelle de verre située à une trentaine de centimètres.

D'un point de vue pratique, il n'est pas conseillé de déposer directement de l'or ou de l'argent sur du verre. En effet, ces deux métaux mouillent assez mal le verre, et on obtient certes un film continu, mais celui-ci est peu adhérent et se détache au moindre frottement. Pour remédier à ce problème d'adhésion, on doit déposer une fine couche d'accroche en chrome (ou en titane) sur le verre avant de déposer les 50 nm d'or ou d'argent. Aussi, pour tous les échantillons utilisés au cours de cette thèse, même si ce n'est pas explicitement indiqué, il y a une fine couche de chrome de 4 nm d'épaisseur entre la lamelle de verre et le film métallique.

Les vitesses de dépôt sont relativement lentes, à 0,05 nm/s, afin d'obtenir une surface la moins rugueuse possible. Le dépôt s'effectuant à température ambiante, les clusters de métal qui se déposent sur la surface ne coalescent pas. On obtient donc un film polycristallin rugueux et non reconstruit (fig 2.14 b). Pour les films de 50 nm d'or, on mesure par AFM une rugosité de 1,5 nm. Pour les films d'argent, cette rugosité est légèrement supérieure et vaut 2,5 nm, ce qui est tout de même proche de l'état de l'art [8].

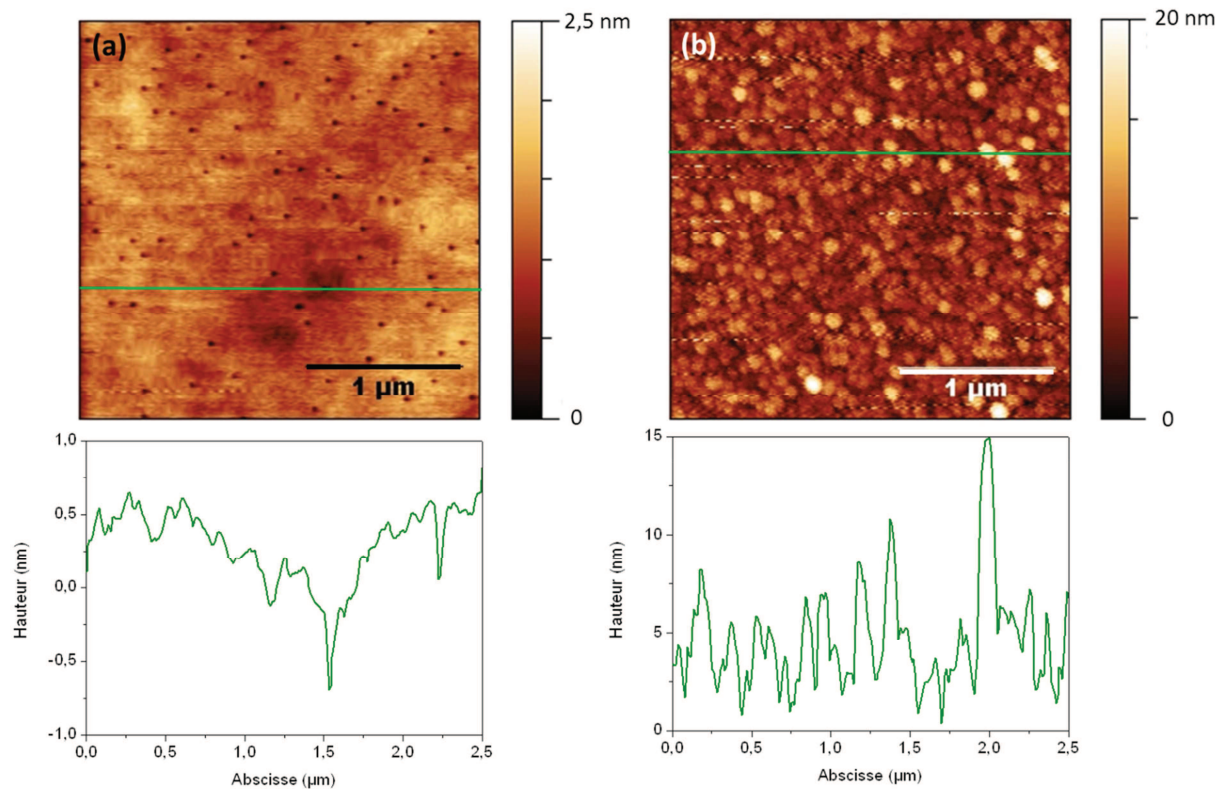


Fig 2.14: Images AFM obtenues en mode AFM tapping d'une lamelle de verre après nettoyage (a) et d'un film d'argent de 50 nm d'épaisseur (b). On notera que la surface de la lamelle de verre est plane au nanomètre près sur des surfaces micrométrique. L'image du film d'argent présente un caractère granuleux lié à la méthode de dépôt sans recuit choisie. On observe la même structure granulaire avec les films d'or mais moins rugueux (non montré).

Références :

- [1] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, pp. 5271–5283, août 1998.
- [2] T. Wang, "Excitation électrique de plasmons de surface avec un microscope à effet tunnel," Thèse, 2012.
- [3] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin, "Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175201, Apr. 2011.
- [4] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Electrical Excitation of Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 22, p. 226802, juin 2011.
- [5] P. Johansson, "Light emission from a scanning tunneling microscope: Fully retarded calculation," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 16, p. 10823, 1998.
- [6] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, décembre 1972.
- [7] Winspall, "<http://www.mpip-mainz.mpg.de/knoll/soft/>."
- [8] H. Liu, B. Wang, E. S. P. Leong, P. Yang, Y. Zong, G. Si, J. Teng, and S. A. Maier, "Enhanced Surface Plasmon Resonance on a Smooth Silver Film with a Seed Growth Layer," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3139–3146, juin 2010.

Chapitre 3

Microscope à effet tunnel à l'air et émission de lumière sous pointe

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Chapitre 3 : Microscope à effet tunnel à l'air et émission de lumière sous pointe | 47 |
| 3.I) Introduction. | 48 |
| 3.II) Les différents régimes du STM à l'air. | 49 |
| 3.II.A) Dispositifs expérimentaux. | 49 |
| 3.II.B) Les différents régimes de fonctionnement observés. | 50 |
| 3.II.C) Quelques remarques sur les régimes courant oscillants. | 54 |
| 3.II.D) Relation entre la tension appliquée et la nature du régime STM observé. | 56 |
| 3.II.E) Un modèle pour le régime courant oscillant périodique. | 57 |
| 3.II.F) Expériences complémentaires. | 62 |
| 3.II.F) Peut-on s'affranchir de l'eau ? | 63 |
| 3.II.H) Résumé. | 65 |
| 3.III) Excitation de plasmons et émission de lumière sous pointe STM. | 67 |
| 3.III.A) Intérêt du régime oscillant pour l'excitation de plasmons et l'émission de lumière sous pointe. | 67 |
| 3.III.B) Influence de la tension et du courant utilisés. | 68 |
| 3.III.C) L'émission de lumière dans les régimes courant oscillant. | 70 |
| 3.IV) Conclusion. | 73 |

3.1) Introduction

L'émission de photons dans une jonction tunnel a été observée avant l'invention du microscope à effet tunnel en 1982 par Binnig, au sein de structures de type Métal – Isolant – Métal (MIM). Par exemple, McCarthy et Lambe reportent dès 1976 [1], [2] l'observation d'une émission de lumière dans des jonctions tunnel entre une électrode d'aluminium et une électrode mince et rugueuse d'or ou argent séparées par une fine couche d'alumine de quelques nanomètres d'épaisseur. En appliquant une tension allant jusqu'à 4 V et un courant de l'ordre du mA entre ces deux électrodes, McCarthy et Lambe ont observé une émission de lumière large bande dont l'énergie maximale $h\nu_{\max}$ dépendait de la tension appliquée V selon la relation $h\nu_{\max} = eV$ (e est la charge de l'électron). Cette émission de lumière a été attribuée à la diffusion des plasmons de surface excités par les électrons tunnels inélastiques ayant traversé la jonction, et l'efficacité du phénomène a été estimée à 1 photon émis pour 10^5 électrons traversant la jonction.

La nature de ces plasmons a été mise en évidence par Ushioda et al. [3], [4], qui, en 1985, ont déposé des structures similaires Verre/Al/Al₂O₃/Au avec une électrode d'or lisse sur des prismes hémisphériques en verre. Ils ont alors pu observer une émission par fuite radiative (cf chap 2) à l'angle prévu pour des plasmons de surface propagatifs à une interface air/or.

En 1989 sur un film d'argent [5], puis en 1991 sur un film d'or [6], Gimzewski et al. observent l'émission de lumière sous pointe STM sous ultra-vide (UHV). Ils concluent que cette émission de lumière est liée à la présence d'un mode de gap plasmon excité sous la pointe STM par les électrons tunnel inélastiques et constatent la présence d'une tension de polarisation pour laquelle l'émission est maximale et qui se situe autour de 3,5 V aussi bien sur or que sur argent [7]. Et la même année, Takeuchi et al. [8] démontrent, en excitant avec le STM un film d'or de 22,5 nm d'épaisseur sur un prisme hémicylindrique en verre et en collectant la lumière émise à travers ce prisme, qu'il est possible d'exciter des plasmons de surface propagatifs à l'aide du STM.

En 2011, l'équipe dans laquelle j'effectue ma thèse [9], ainsi que l'équipe de L. Novotny [10] montrent qu'il est possible d'exciter des plasmons de surface propagatifs et localisés avec un STM fonctionnant à l'air, et de détecter les fuites radiatives de ces plasmons à travers l'échantillon à l'aide d'un microscope optique.

Du point de vue théorique, Johansson et al. [11] mettent au point un premier modèle en 1990 qu'ils amélioreront par la suite [12], [13] permettant de prévoir le spectre d'émission de ces plasmons localisés excités par STM en calculant le couplage entre un flux d'électrons et les modes électromagnétiques localisés entre une sphère et une surface plane métalliques. Ils estiment l'efficacité de ce couplage à 1 photon émis pour 10^4 électrons tunnel traversant la jonction. Si ces modèles parviennent à reproduire les comportements observés pour un STM fonctionnant sous vide, ce n'est plus le cas pour un STM à l'air, pour lequel l'eau présente sur la pointe STM et sur la surface agit à la fois comme un milieu diélectrique d'indice élevée ($n_{\text{eau}} = 1,33$) et comme un élément perturbateur qui modifie complètement la nature du courant sous la pointe STM [14].

Dans ce chapitre, je vais m'intéresser à l'émission de lumière sous la pointe d'un microscope à effet tunnel fonctionnant à l'air. Je commencerai par m'intéresser au comportement du STM fonctionnant à l'air qui diffère du comportement standard du STM sous vide. Je montrerai qu'il existe au moins 3 régimes de fonctionnement distincts pour ce STM à l'air, dépendant de la tension et des

paramètres de gain. Le premier régime se caractérise par un courant stable égal au courant de consigne. Ce courant peut avoir pour origine le passage des électrons par effet tunnel, même s'il est probable que d'autres voies de transport des électrons existent, comme nous le verrons dans la seconde partie de ce chapitre. Ce premier régime est peu fréquent et n'est pas propice à l'excitation de plasmons de surface par STM. Les deux autres régimes, appelés régimes courant oscillant, sont beaucoup plus fréquents et présentent des variations rapides et importantes du courant traversant la jonction au cours du temps. Ils mettent en évidence le rôle de l'eau adsorbée à la surface de la pointe et de l'échantillon qui permet le passage d'un courant électrochimique. Ils représentent les régimes standard d'imagerie STM à l'air dans le domaine de la biologie ou sur des substrats peu conducteurs [15]–[17].

Dans la seconde partie de ce chapitre, je vais m'intéresser à l'émission de lumière sous pointe STM dans les régimes courant oscillant. Je montrerai en particulier que l'émission de lumière sous pointe reste possible dans ces régimes oscillants malgré la prédominance d'un courant d'origine électrochimique. Le rendement en termes de photons émis par électrons dans ces régimes courant oscillant est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui observé dans le cas du régime courant stable. Puis, je montrerai que, quel que soit le régime (oscillant ou stable), le rendement de conversion présente un maximum autour d'une tension de 3 Volts mais ne dépend pas ou peu du courant traversant la jonction. Enfin, en étudiant plus en détail les corrélations entre le temps d'arrivée des photons et les fluctuations du courant et je montrerai que même dans les régimes courant oscillant, certains électrons continuent à traverser la jonction par effet tunnel et sont à l'origine de l'excitation de plasmons et de l'émission de photons observées.

3.II) Les différents régimes du STM à l'air.

3.II.A) Dispositifs expérimentaux.

Les résultats présentés dans cette partie proviennent de mesures effectuées sur les deux STM commerciaux travaillant à l'air différents décrits dans le chapitre 2, à savoir un Nanoscope IVa (Veeco) de 2006, et un Nanowizard III (JPK) de 2012.

Dans le cas du système Veeco, les signaux d'intérêt sont récupérés sous forme analogique par l'intermédiaire du Module d'Accès aux Signaux (SAM) fourni par le revendeur avec l'appareil. Il s'agit des signaux (1) du courant qui traverse la jonction et (2) de **l'instruction** qui est envoyée à l'actuateur piézo-électrique contrôlant la hauteur de la pointe (par la suite abrégé en piézo Z). Ces signaux sont ensuite affichés et enregistrés grâce à un oscilloscope numérique rapide (Tektronix DPO3052) utilisé à une fréquence d'acquisition de 1 MHz. La détection du temps d'arrivée des photons est réalisée à l'aide d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R928 multi-alkali PMT) situé dans le plan focal image du microscope. Le signal de sortie de ce photomultiplicateur étant sous forme de pulses de courant, il doit ensuite être converti en impulsions TTL (impulsions en tension) avant d'être envoyé vers le même oscilloscope que celui servant au suivi du signal de courant.

Ce dispositif est cependant limitant pour les mesures quantitatives. D'une part pour les signaux forts, la transformation en impulsions TTL et le mode d'échantillonnage de l'oscilloscope à 1 MHz ne permettent de distinguer deux photons que s'ils arrivent avec plus de 2 μ s d'intervalle.

Ainsi, si deux photons arrivent avec moins de 2 μ s de délai, on ne comptera qu'un seul photon. D'autre part, le courant d'obscurité de ce photomultiplicateur est relativement élevé, de l'ordre de 25 coups par seconde, ce qui rend difficile la mesure des signaux très faibles.

Dans le cas du système JPK, l'enregistrement des signaux (1) du courant qui traverse la jonction, (2) de l'**instruction** envoyée au piézo Z et (3) de la **position lue** pour le piézo Z sont directement enregistrés par l'intermédiaire du logiciel fourni par le constructeur. La fréquence d'acquisition de ces signaux peut aller jusqu'à 800 kHz. La détection des photons est réalisée par une photodiode à avalanche (Excelitas AQRH-16) située dans le plan focal image du microscope. Le signal de sortie de cette photodiode est envoyé vers le contrôleur du STM (Vortis™ Advanced SPMControl station) qui dispose d'un module de comptage de photons. Dans ce cas, il est possible de distinguer deux photons si leur temps d'arrivée est supérieur à 50 ns, le contrôleur du STM fournissant alors un signal proportionnel au nombre de photons comptés pendant un intervalle de temps donné. Le logiciel constructeur permet ensuite d'afficher simultanément les signaux de courant et de photons.

Les résolutions temporelles maximales accessibles avec le JPK (800 kHz) et le Veeco (1 MHz) sont donc similaires. Cependant, les mesures sur les photons ne sont que qualitatives avec le Veeco quand elles sont quantitatives avec le JPK. Pour cette raison, la plupart des résultats présentés dans ce chapitre seront les résultats obtenus à l'aide du JPK, sachant que les résultats obtenus avec le Veeco sont tout à fait similaires au moins du point de vue qualitatif.

3.II.B) Les différents régimes de fonctionnement observés.

Dès la prise en main du STM à l'air, il est apparu que sur la majorité des images STM enregistrées via le logiciel commercial, la valeur moyenne du courant mesuré pouvait être très supérieure, parfois d'un facteur 50, à celle du courant demandé. Un exemple d'image d'un nanofil d'or déposé sur un film d'or, enregistrée avec une tension de 2,5 V et un courant de consigne de 1 nA est donnée en figure 3.1. Si l'image de topographie est bonne et cohérente avec les mesures AFM réalisées préalablement sur le même échantillon, l'image de courant révèle que le courant moyen qui a traversé la jonction pendant tout le scan était d'une vingtaine de nanoampères, donc très supérieur au courant de consigne de 1 nA de la boucle de rétroaction.

Ce non-respect apparent du courant de consigne est surprenant. D'autant plus que le courant moyen mesuré ne variant pas ou peu au cours du temps, on serait tenté de dire que la boucle de rétro-action ne corrige pas, ou du moins corrige mal, cette erreur. Autre constat, cette valeur moyenne erronée est très reproductible d'une pointe STM à l'autre et ne dépend pas de la nature de la pointe (tungstène, platine-iridium, argent, or) ou de la surface (or, argent, graphite). Enfin, cette valeur erronée dépend du courant de consigne, mais d'une manière qui n'est pas linéaire comme le montre la figure 3.2.

L'hypothèse d'un défaut dans la conception de la boucle de rétroaction semble néanmoins peu probable. D'une part, parce qu'il est parfois possible d'obtenir des images, ou quelques lignes dans une image, pour lesquelles le courant moyen mesuré est bien égal à la consigne, ce qui signifierait que la boucle de rétroaction passerait, sans intervention extérieure, d'un état non fonctionnel à un état fonctionnel. D'autre part, parce que ce défaut de conception toucherait deux appareils commerciaux provenant de compagnies différentes : le Nanoscope IVa de Bruker-Nano et le Nanowizard III de JPK.

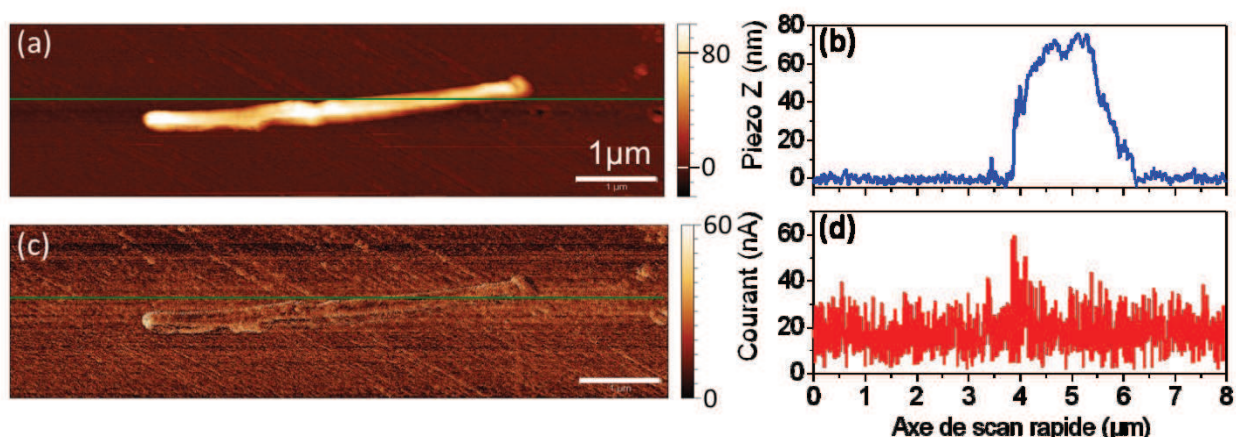


Fig 3.1 : Image STM de topographie (a) et de courant (c) enregistrées avec le STM Veeco. L'échantillon est un fil d'or de 80 nm de diamètre déposé sur film d'or. Un potentiel de 2,5 V est appliqué sur l'échantillon et le **courant de consigne est fixé à 1 nA**. Les courbes (b) et (d) représentent des coupes des images de topographie et de courant respectivement.

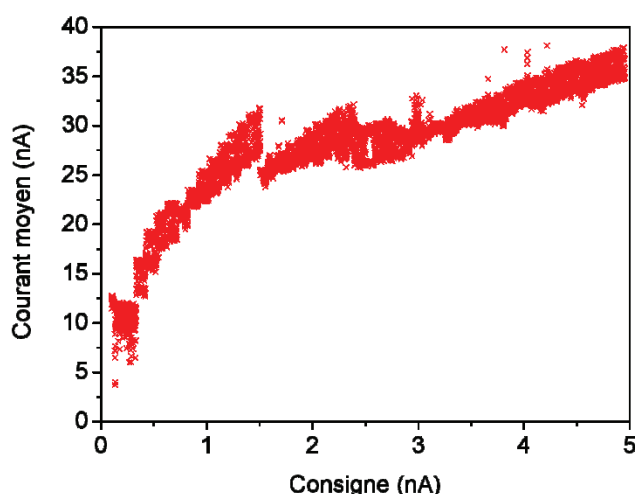


Fig 3.2 : Evolution du courant moyen mesuré en fonction du courant de consigne avec les paramètres de la figure 3.1 (tension de 2,5 V, surface d'or) et pour plusieurs rampes du courant de consigne. Le courant moyen mesuré est toujours supérieur au courant de consigne, et la relation entre les deux n'est pas linéaire. On note aussi que l'évolution du courant moyen avec la consigne n'est pas continue, avec la présence de discontinuités vers 1,5 et 2,3 nA par exemple. Il est possible que ces discontinuités aient une origine purement électronique, comme le passage d'une gamme de courant à une autre dans l'amplificateur de courant.

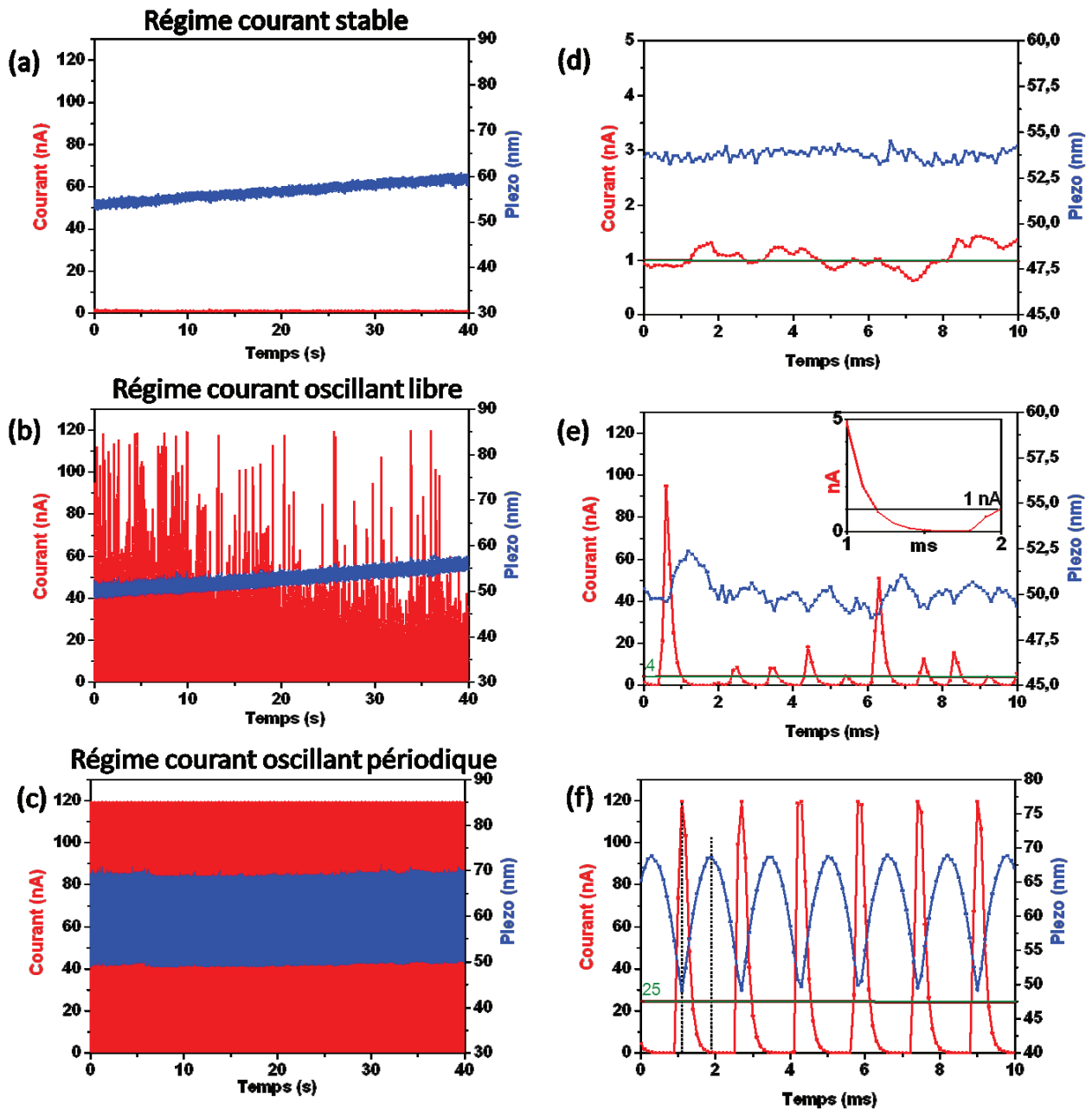


Fig 3.3 : Evolutions temporelles typiques des différents régimes observés lors de l'utilisation du STM à l'air. Les courbes (d) à (f) sont des agrandissements des courbes (a) à (c).

La courbe rouge représente le courant traversant la jonction, et celle en bleu la hauteur mesurée pour le piézo Z. Cette hauteur est égale à la distance pointe-surface à un offset près et représente le mouvement réellement effectué par la pointe. Le trait vert sur les graphiques (d) à (f) indique la valeur moyenne du courant, telle qu'affichée par le logiciel commercial.

Comme pour les figures 3.1 et 3.2, une tension de 2,5 V est appliquée sur la surface et le courant de consigne est de 1 nA. Cependant ici, la pointe a été gardée statique (pas de déplacement latéral le long de la surface) ce qui a permis de mettre en évidence un troisième régime, le régime courant oscillant libre, difficilement accessible dans des conditions d'imagerie. Les trois courbes ont été obtenues avec **la même pointe STM** en tungstène, ce qui indique bien qu'une même pointe STM peut fonctionner dans l'ensemble de ces modes.

Le régime courant stable (a et d) apparaît de manière « aléatoire » au cours des mesures. Il peut survenir pour n'importe quelles valeurs de gains, mais est plus probable lorsque les gains sont faibles.

Le régime oscillant libre (b et e) est lui obtenu pour des valeurs de gain faibles (10 Hz; 0,0001). Avec des gains si faibles, la boucle de rétroaction réagit très lentement, et on ne peut imager sans risque que des surfaces planes. Ceci explique pourquoi il est difficile à obtenir lorsque l'on veut imager des nano-objets.

Le régime oscillant périodique (c et f) est obtenu lorsque les paramètres de gain de la boucle de rétroaction sont relativement élevés et fixés aux valeurs utilisées pour les figures 3.1 et 3.2 (gain intégral = 100 Hz; gain proportionnel = 0,0001). Ces gains sont plutôt élevés mais nécessaires pour imager de « gros » objets tels que les nanofils plasmoniques de 100 nm de diamètre du chapitre 6.

Nous nous sommes donc intéressés plus en détail aux traces de courant, et en particulier à ce qui ne peut pas être enregistré dans les images à savoir l'évolution en temps réel (non moyennée) du courant traversant la jonction. Ces traces de courant, ainsi que les traces de la hauteur du piézo Z correspondantes, sont présentées en figure 3.3.

Ces résultats montrent qu'en pratique, il est possible d'identifier 3 régimes de fonctionnement distincts du STM à l'air. Le premier régime (fig 3.3 a et d) est le régime courant stable et correspond au régime de fonctionnement attendu pour un STM. Le courant traversant la jonction est proche du courant de consigne et le piézo Z bouge peu. Seule une dérive lente du piézo Z est observable, de l'ordre de 5 nm/s qui est attribuée à la dérive thermique du système. Au niveau du logiciel, ce régime se caractérise par l'affichage d'une valeur moyenne du courant mesuré égale à la consigne. Ce régime est principalement observé à basse tension ($< 1,5$ V) et n'est que très rarement obtenu pour les tensions comprises entre 2 et 4 V utilisées lors de l'excitation de plasmons de surface.

Le second régime observé (fig 3.3 b et e) est le régime courant oscillant libre. Il se caractérise par la présence de fortes fluctuations et de pics dans la trace de courant qui peuvent atteindre plusieurs dizaines, voire même la centaine de nanoampères. L'encart de la figure 3.3 e indique un autre comportement étonnant de ce régime, puisqu'entre deux pics de courants, aucun électron ne traverse la jonction. Le courant instantané n'est donc jamais égal au courant de consigne. Du côté du piézo Z, on remarque que le signal de hauteur est bien corrélé avec le signal de courant. Ainsi, pendant les pics de courant, le piézo Z remonte la pointe, et il la redescend entre deux pics. Ce constat va une fois de plus dans le sens que la boucle de rétroaction n'est pas en cause dans le comportement observé puisque le piézo Z réagit comme il le doit. Au niveau du logiciel, ce régime se caractérise par un courant affiché supérieur au courant de consigne mais qui reste raisonnable (moins d'un facteur 5 entre la consigne et la mesure).

Le dernier régime observé (fig 3.3 c et f) est le régime oscillant périodique et il correspond à celui des figures 3.1 et 3.2. Comme le régime précédent, il se caractérise par la présence de pics de courant qui cette fois atteignent tous la centaine de nanoampères, c'est-à-dire la valeur de saturation de l'électronique de mesure. Il est en fait très probable que le courant traversant réellement la jonction soit encore plus élevé, limité seulement par la puissance que peut délivrer l'alimentation du STM. On constate aussi que, comme dans le cas du régime courant oscillant libre, le courant est nul entre deux pics. Cependant, dans ce régime, le signal présente un caractère extrêmement périodique qui est d'ailleurs sa principale caractéristique.

La seule différence expérimentale entre le régime courant oscillant périodique et le régime courant oscillant libre (non périodique) vient des paramètres de gain entrés dans la boucle d'asservissement. Ces gains vont définir la vitesse de réaction de la boucle d'asservissement lorsque le courant mesuré s'écarte du courant de consigne. Lorsque l'on augmente les gains, on augmente la vitesse de réaction de la boucle d'asservissement.

Ainsi, dans le cas du régime non périodique, les gains proportionnel et intégral utilisés sont relativement faibles (gain intégral < 10 Hz, gain proportionnel = $0,0001^1$). La boucle d'asservissement

¹ Ces valeurs de gain ne sont données qu'à titre indicatif, pour comparaison entre les différents régimes au sein de ce chapitre. En effet, selon les constructeurs, la signification de ces valeurs de gain peut changer.

est trop lente pour permettre d'imager nos nanostructures sans risque de collision entre la pointe et la nanostructure.

Dans le cas du régime périodique au contraire, les gains utilisés sont assez élevés (gain intégral entre 100 Hz et 600 Hz, gain proportionnel = 0,0001). Ils confèrent à la boucle d'asservissement une rapidité suffisante pour imager des nano-objets plasmoniques pouvant faire plusieurs centaines de nanomètres de hauteur. En contrepartie, ils rendent cette boucle d'asservissement plus sensible à toutes les fluctuations du courant, ce qui peut la rendre instable et être à l'origine du caractère périodique des signaux.

On peut encore noter que dans ces régimes courant oscillant, l'amplitude des oscillations du piézo Z est très grande, dépassant la dizaine de nanomètres. Une telle amplitude d'oscillation implique nécessairement que la source du courant mesuré lorsque la pointe est au plus loin de la surface ne peut plus être d'origine tunnel.

Enfin, un dernier point remarquable est que, en régime courant oscillant périodique, malgré le phénomène d'oscillation de la pointe STM, il est possible d'obtenir des images de topographie avec une résolution verticale inférieure au nanomètre (fig 3.1).

3.II.C) Quelques remarques sur les régimes courant oscillants.

Comme nous l'avons signalé, les régimes courant oscillant se caractérisent par la présence de fluctuations et de pics de courants de plusieurs dizaines à centaines de nanoampères. De tels courants sont en général obtenus lors de contacts mécaniques entre la pointe et la surface. Cependant, si la pointe entrait en contact mécanique avec la surface plusieurs centaines de fois par seconde, ceci devrait se traduire par, soit la formation d'un trou sur la surface, soit l'aplatissement de la pointe STM et une convolution sur les images de topographie STM devenant très rapidement importante.

Or, lorsque l'on image un nanofil d'or en régime oscillant périodique, on ne constate aucun de ces deux phénomènes. D'abord, on ne constate pas de dégradation de la résolution liée à un aplatissement de la pointe avant plusieurs jours d'utilisation. Ensuite, il est possible d'imager à plusieurs reprises avec une pointe STM en tungstène de 50 nm de rayon de courbure, et sans les endommager, ces nanofils d'or, de 80 à 100 nm de diamètre, pourtant bien plus mous.

Ensuite, l'apparition d'une fréquence bien définie dans le régime courant oscillant périodique nous amène à penser que la boucle de rétroaction joue un rôle dans l'établissement de cette périodicité, même si ce n'est pas cette boucle de rétroaction elle-même qui est à l'origine des fluctuations du courant.

Il est connu que lorsque les gains d'une boucle de rétroaction deviennent trop élevés, un système devient instable. Nous avons donc cherché à déterminer quels paramètres de la boucle influaient sur la fréquence d'oscillation en modifiant les valeurs de gain intégral et proportionnel mais aussi la tension de polarisation et la valeur du courant de consigne.

Dans la gamme 0,1 – 5V, la tension n’a aucun effet sur la fréquence observée. Pour les gains intégral (10 -> 1000 Hz) et proportionnel (0,0001 -> 0,005), si un effet existe sur l’amplitude des oscillations du piézo Z, il n’y en a aucun sur la fréquence d’oscillation. Les gains ne servent donc qu’à verrouiller ou non le STM dans un régime oscillant mais ne déterminent pas la fréquence d’oscillation, ce qui peut sembler contre-intuitif au premier abord. En définitive, seul le courant de consigne a un impact significatif sur la fréquence d’oscillation, une augmentation de ce dernier augmentant la fréquence d’oscillation.

Pour finir, si on utilise le STM en boucle ouverte, donc sans rétroaction (gains intégral et proportionnel fixés à 0), on observe les comportements suivants :

- Lorsque l’on est en régime courant oscillant périodique, cette coupure de la boucle de rétroaction a deux issues possibles, soit le courant passe à 0, soit il reste à sa valeur de saturation.
- Lorsque l’on est en régime courant oscillant libre, ces deux situations sont aussi observées mais une troisième est possible (figure 3.4). Dans ce cas, on voit que le courant passe lentement (en 0,5 s) d’une valeur proche de la valeur de consigne à une valeur de saturation. Cette lente dérive peut être attribuée au rapprochement de la pointe STM et de la surface due à la dérive thermique puisqu’elle n’est plus compensée par la boucle de rétroaction. Néanmoins, en plus de cette dérive lente, on observe des pics de courant semblables à ceux observés lorsque la boucle de rétroaction est activée.

Il apparaît donc clairement que ces pics de courant ont une origine physique indépendante de l’électronique de contrôle mais que la boucle de rétroaction, en tentant de corriger ces pics initiaux, va surcompenser en raison des gains élevés demandés et verrouiller le système dans le régime oscillant périodique.

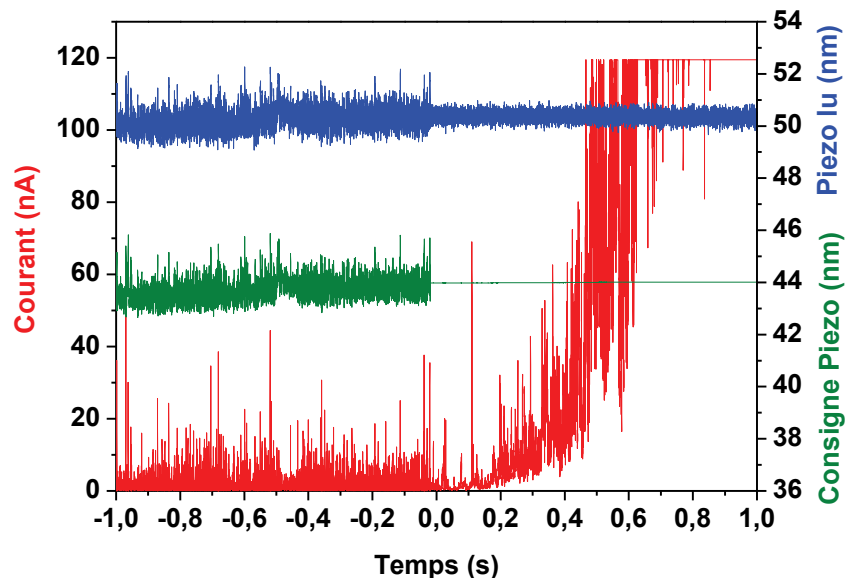


Fig 3.4 : Evolution du courant (rouge), de la hauteur lue du piézo Z (bleue) et de la consigne/instruction envoyée au piézo Z (vert) après l’arrêt de la boucle de rétroaction en $t=0$. Le courant augmente alors lentement jusqu’à sa valeur de saturation, mais on constate que la trace de courant reste très bruyante avec des pics de courants

de plusieurs dizaines de nanoampères. La boucle de rétroaction étant arrêtée, la consigne envoyée au piézo Z est constante en $t > 0$. Les fluctuations sur la hauteur mesurée du piézo Z disparaissent.

3.II.D) Relation entre la tension appliquée et la nature du régime STM observé

Une seconde série d'observations nous a permis de mieux cerner l'origine de ces pics de courant. Ainsi, quelle que soit la pointe utilisée (tungstène, or, platine-iridium) sur film d'or, une corrélation forte existe entre le régime STM observé et la tension appliquée. La plage de tensions accessibles peut alors être divisée en 3 zones distinctes :

Pour des tensions inférieures à 1 V, on observe dans plus de 90% des cas un régime courant stable. Entre 1,5 V et 4 à 5 V, on passe par une zone instable où le régime prépondérant est un régime courant oscillant (libre ou périodique). Enfin, au-delà de 5 V, on retrouve un régime stable.

Ce constat confirme encore une fois que la boucle de rétroaction n'est pas à l'origine des pics de courant. En effet, la probabilité de toucher la surface est d'autant plus importante que la distance pointe/surface, donc la marge d'erreur, est faible. Or, à basse tension, donc quand la pointe est au plus près de la surface, on parvient à garder un régime stable même avec des gains élevés. Cela confirme que la boucle de rétroaction est capable de réagir de manière suffisamment rapide et précise.

Les bornes du domaine instable donnent néanmoins de précieux renseignements sur l'origine de ces pics de courant.

A basse tension, le domaine instable apparaît entre 1 V et 1,5 V. Cette valeur est très proche de la tension seuil au-dessus de laquelle il devient possible de décomposer l'eau en oxygène et en dihydrogène par électrochimie [18]. Parler de l'électrochimie de l'eau peut paraître étrange puisqu'elle n'a pas été citée comme faisant explicitement partie du système. Mais nous travaillons à l'air, donc en particulier dans des conditions d'humidité non contrôlées et il existe de fait, à la surface de la pointe STM et du film d'or, une fine couche d'eau adsorbée dont l'épaisseur avoisine la dizaine de nanomètres [19]. Or, pour pouvoir faire passer des électrons par effet tunnel, il faut réduire la distance entre la pointe et la surface à quelques nanomètres. On a donc nécessairement interpénétration des deux couches d'eau adsorbées et formation d'un pont aqueux entre la pointe et la surface.

En dessous de 1 V, le pont aqueux existe, mais l'eau se comporte comme un isolant [18] et on peut penser que la majorité du courant va passer par effet tunnel entre la pointe et la surface à travers le pont aqueux.

A partir de 1,5 V, cette présence d'eau ouvre une autre voie de transport des électrons par électrochimie. Ainsi [18], l'une des électrodes (la pointe ou la surface selon le signe de la tension) va céder des électrons à l'eau pour former du dihydrogène selon la réaction 3.Aa. L'autre électrode va arracher des électrons à l'eau et former du dioxygène selon la réaction 3.Ab.



Or, cette conduction par électrochimie peut mobiliser des surfaces très grandes, de plusieurs micromètres si on se réfère aux expériences d'oxydation sous pointe AFM [20]. De plus, les électrons ou autres porteurs de charge n'ont pas besoin de traverser physiquement la jonction pour permettre le passage du courant. On a donc une voie de conduction très efficace et qui sera assez peu sensible à la géométrie du pont, ce qui explique les valeurs de courant extrêmement élevées mesurées.

Au-dessus du travail de sortie de l'or, on arrive dans le régime d'émission de champ. Sous vide, le travail de sortie de l'or est de 5 eV, mais à l'air, avec une couche d'eau à la surface de l'or, le travail de sortie effectif peut être de 1 à 2 eV inférieur [21], [22]. On peut donc être en régime d'émission de champ dès que la tension appliquée entre la pointe STM et la surface dépasse 3 V. Or, dans ce régime d'émission de champ, la relation de Fowler Nordheim [23] indique que le courant I traversant la jonction est relié au champ électrique E selon la relation 3.B:

$$I \propto E^2 \cdot \exp(-k/E) \quad (3.B)$$

où k est une constante qui dépend entre autres de la géométrie de la jonction, et du travail de sortie de la pointe et de la surface. Garder le courant I constant implique donc de garder le champ E constant.

Dans notre cas, le rayon de courbure de la pointe (> 100 nm) est grand devant la distance pointe surface (~ 10 nm). On peut donc en première approximation, considérer que l'on est dans le cas d'un condensateur plan, donc que le champ E entre la pointe et la surface au niveau de la jonction est égal à V/d . Dans cette relation, V est la différence de potentiel, et d la distance entre la pointe et la surface. Pour garder E constant en augmentant V , il faut donc augmenter d dans les mêmes proportions. Il en découle une relation quasi-linéaire entre V et d . Cela signifie qu'à mesure que l'on augmente la tension, on augmente la distance pointe-surface, et donc à partir d'un moment, on peut satisfaire la relation de Fowler-Nordheim (3.B) tout en ayant une distance pointe-surface suffisamment grande pour ne pas avoir coalescence des deux films d'eau de la pointe et de la surface. On n'a donc plus de courant électrochimique. On retrouve un régime stable, mais qui n'est pas un régime tunnel mais régime d'émission de champ.

L'existence d'un régime d'imagerie STM avec courant oscillant, et son origine, n'ont pas été discutées dans la littérature jusqu'à présent. Seules quelques équipes de biologistes utilisant le STM pour imager de l'ADN déposé sur du mica avaient déjà noté l'existence d'un régime d'imagerie instable entre 3 et 6 V [15] ce qui est compatible avec nos observations. Ce régime de fonctionnement instable avait alors aussi été attribué à la présence d'une couche d'eau à la surface de l'échantillon, cette couche d'eau servant alors en plus de conducteur pour les électrons, le mica étant un isolant.

3.II.E) Un modèle pour le régime courant oscillant périodique

D'autres observations vont nous permettre de proposer un modèle pour expliquer l'établissement du fonctionnement périodique du régime courant oscillant.

D'abord, si on regarde plus en détail le zoom de la trace de courant en régime oscillant de la fig 3.3 f, on peut remarquer que le pulse n'est pas symétrique. La montée est très rapide puisque l'on

passse du courant nul à un courant saturé en moins de 20 μs . La diminution du courant est pour sa part plus douce puisqu'elle dure plus de 100 μs .

Pour la montée du courant, il est en fait probable que le courant bascule encore plus rapidement. En effet, même en augmentant la résolution temporelle (fig 3.5 f), ce temps de montée reste de 10 à 20 μs . Or, cette valeur est extrêmement proche de celle que l'on attend pour le temps de basculement d'un amplificateur opérationnel (A.O.) [24]. Il est donc probable que le temps de montée du courant mesuré ici soit en réalité le temps de basculement de l'amplificateur opérationnel utilisé dans le circuit électronique qui permet de lire le courant traversant la jonction tunnel sans perturber le circuit (de type montage suiveur ou apparenté). Ce phénomène rapide est donc compatible avec la coalescence des deux couches d'eau adsorbées sur la pointe et l'échantillon et la formation d'un pont aqueux entre la pointe et la surface [25].

Pour la décroissance du courant, le phénomène est plus lent et il est plus difficile d'être sûr de son origine faute de voir réellement ce qui se passe au niveau de la pointe STM. On peut néanmoins avancer l'hypothèse suivante. A mesure que la pointe STM remonte, la distance pointe surface augmente mais le volume d'eau dans la jonction va rester plus ou moins constant. Le pont aqueux reliant la pointe et la surface va alors s'étirer tout en s'affinant. La conductance de ce pont aqueux étant, en première approximation, proportionnelle au rapport entre la section S du pont et sa longueur L , l'étirement du pont aqueux signifie une baisse (en L^{-2}) de sa conductance, donc du courant traversant la jonction.

Cette explication n'est cependant pas pleinement satisfaisante car elle ne permet pas d'expliquer pourquoi, expérimentalement, le temps nécessaire au courant pour repasser de sa valeur de saturation à une valeur nulle est indépendant de l'amplitude d'oscillation du piézo Z . En effet, cela signifierait que dans certains cas (gains faibles), le pont aqueux se rompt lorsqu'il atteint quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres de longueur, et que dans d'autres cas (gains élevés), il pourrait mesurer plusieurs centaines de nanomètres de longueur avant de rompre. Il est donc probable qu'un phénomène de décharge d'une capacité parasite s'ajoute. Cette capacité parasite peut être soit d'origine électronique, soit provenir d'une réorganisation des espèces chargées situées à proximité des électrodes (diffusion en solution des ions H_3O^+ et HO^- formés au niveau de la pointe et de la surface) une fois le pont aqueux rompu et donnant lieu à un courant capacitif.

Moyennant quelques précautions, le comportement oscillant périodique observé avec le STM à l'air peut s'expliquer par le modèle présenté en figure 3.5.

Au début, lorsque la pointe et la surface sont éloignées, les deux couches d'eau adsorbées à la surface de la pointe et à la surface de l'échantillon sont disjointes. Le courant est nul et le piézo rapproche la pointe de la surface (fig 3.5 a). Puis, lorsque la pointe atteint une distance critique de l'échantillon, de quelques dizaines de nanomètres, les deux couches d'eau entrent en contact, coalescent et forment un pont aqueux conducteur entre la pointe et la surface (fig 3.5 b). Des voies de transport des électrons par électrochimie, très efficaces, s'ouvrent brusquement et le courant atteint une valeur de saturation en quelques microsecondes. Le courant conserve cette valeur de saturation quelques dizaines de microsecondes pendant lesquelles le piézo continue d'approcher la pointe de la surface (fig 3.5 c). Puis la boucle d'asservissement réagit et le piézo commence à remonter, éloignant la pointe de la surface. Cela a pour conséquence d'étirer le pont aqueux, provoquant une baisse du courant. Lorsque le pont aqueux se rompt, le courant ne chute pas

brutalement mais de manière plus douce du fait de la diffusion en solution des espèces ioniques chargées (HO^- et H_3O^+) formées pendant le contact. Lorsque le courant retrouve une valeur nulle, la distance entre la pointe et la surface est trop grande pour permettre aux électrons de passer par effet tunnel, et on se retrouve au point de départ (fig 3.5 a) avec un courant nul.

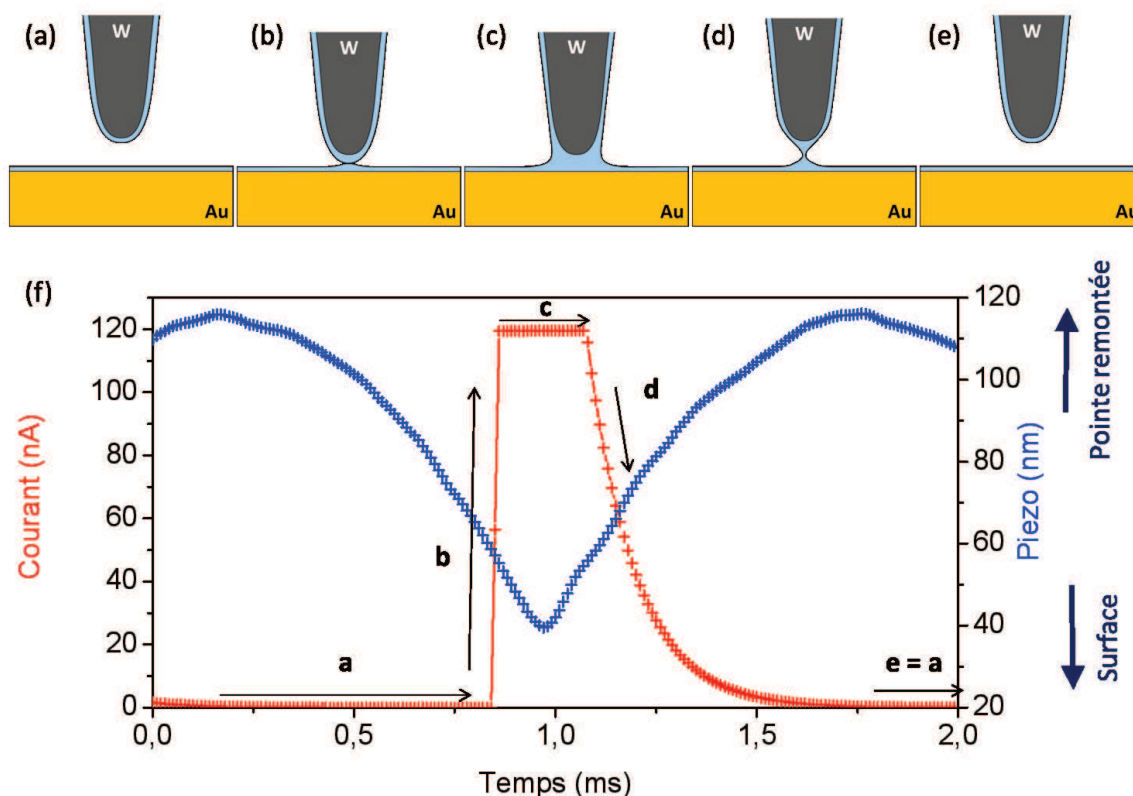


Fig 3.5 : (a) à (e) Les différentes configurations de la jonction pointe-surface au cours du temps et (f) leurs positions correspondantes sur la trace du courant. (a) La pointe et la surface sont éloignées. Aucun courant ne passe et la pointe se rapproche de la surface. (b, c) Les films d'eaux à la surface de la pointe et du film d'or entrent en contact. La tension existant entre la pointe et la surface initie des réactions électrochimiques au niveau de la jonction ce qui entraîne une augmentation rapide du courant et l'éloignement de la pointe et de la surface. (d) Le pont aqueux se rompt interrompant les réactions électrochimiques. La diminution du courant n'est toutefois pas immédiate du fait de la réorganisation des espèces chargées créées au niveau de la pointe et de la surface. Lorsque le courant devient trop faible, la pointe se rapproche à nouveau de la surface (e = a).

Avec ce modèle, on peut expliquer, de manière quantitative, pourquoi la fréquence d'oscillation du piézo Z est indépendante des gains de la boucle d'asservissement. Il faut pour cela prendre en considération deux éléments. La première est que le temps de décroissance du courant est constant quels que soient le courant de consigne, ou les gains de la boucle d'asservissement. Le second est que notre système d'asservissement s'appuie sur une amplification logarithmique, ce qui signifie que ce que l'on mesure n'est pas le courant traversant la jonction mais le logarithme de ce courant.

Partons du fait que le temps T_m de décroissance du courant (donc de montée du piézo) est constant et lié au temps de « décharge » des électrodes (c'est-à-dire au temps nécessaire aux espèces chargées HO^- et H_3O^+ pour diffuser). Si ce temps est constant, la vitesse V_m du piézo dépend

elle des paramètres de gains de la boucle de rétroaction et du courant de consigne. La distance D_m parcourue par le piézo pendant ce temps T_m dépend donc aussi de ces paramètres. De manière plus quantitative, si on considère que la vitesse du piézo est directement égale à une constante K , qui va dépendre des gains de la boucle, multipliée² par le signal d'erreur, on obtient :

$$V_m = K.E_m = K.(\log(I_{sat}) - \log(I_{consigne})) \quad (3.C)$$

Où I_{sat} est le courant mesuré, supposé constant et égal au courant de saturation pendant toute la montée du piézo (simplification) et $I_{consigne}$ le courant de consigne. La distance D_m parcourue, égale à $D_m = T_m.V_m$, vaut alors :

$$D_m = K.T_m.(\log(I_{sat}) - \log(I_{consigne})) \quad (3.D)$$

On peut vérifier sur la figure 3.6.a (courbe rouge) que cette distance D_m , qui n'est autre que l'amplitude d'oscillation du piézo, varie bien linéairement avec le gain intégral « K ». De même, on retrouve la dépendance linéaire de D_m avec le logarithme du courant de consigne (courbe rouge, fig 3.6 b)

Pendant la descente du piézo, seules la vitesse V_d du piézo et la distance D_m à parcourir déterminent le temps nécessaire à la pointe pour retrouver la surface. Si comme précédemment, on considère que la vitesse du piézo en descente est de la forme $V_d = K.E_d$, on a :

$$V_d = K.(\log(I_{consigne}) - \log(I_0)) \quad (3.E)$$

Avec I_0 le courant d'offset ou de bruit du STM, qui pour notre appareil est de quelques pA. La vitesse du piézo en descente est donc différente de la vitesse du piézo en montée. Le temps de descente du piézo est alors $T_d = D_m/V_d$ soit

$$T_d = \frac{K.T_m.(\log(I_{sat}) - \log(I_{consigne}))}{K.(\log(I_{consigne}) - \log(I_0))} = T_m \frac{\log(I_{sat}) - \log(I_{consigne})}{\log(I_{consigne}) - \log(I_0)} \quad (3.F)$$

On peut noter que le temps de descente du piézo T_d , ne dépend plus du paramètre K , il n'est donc plus directement dépendant des gains utilisés dans la boucle d'asservissement. Le temps de montée du piézo T_m étant, lui aussi, indépendant des gains de la boucle d'asservissement, la périodicité des pics de courant $T = T_m + T_d$ ne dépend pas des gains de la boucle d'asservissement, comme nous l'avions constaté expérimentalement. Par contre, le temps de descente du piézo T_d , dépend du courant de consigne $I_{consigne}$ d'une manière complexe puisque ce courant de consigne est présent, sous forme de logarithme, aussi bien au numérateur qu'au dénominateur. On peut toutefois vérifier sur les figures 3.6c et 3.6d (courbes vertes) que la fréquence d'oscillation $f = 1/T = 1/(T_m + T_d)$ calculée à partir de l'expression (3.F) permet de retrouver de manière quantitative les résultats expérimentaux en utilisant un temps de montée du piézo T_m de 0,8 ms, un courant de saturation I_{sat} de 120 nA, et un courant d'offset I_0 de 6 pA.

² Cette hypothèse n'est pas vérifiée dans tous les cas, mais on peut considérer qu'elle est valable dans notre cas particulier. En effet, le signal d'erreur agissant sur la **position** Z du piezo, on a $Z = Z_0 + K_p.E + K_i \int E. dt$ où E est le signal d'erreur, Z_0 est la position pour laquelle $E=0$, K_p et K_i les gains proportionnels et intégraux. Pour la **vitesse**, on a donc $V = dZ/dt = K_p.dE/dt + K_i.E$. Comme on a un signal d'erreur proche d'un signal créneau, on a $dE/dt \sim 0$ la plupart du temps, en tout cas, le modèle le considère comme tel, il ne reste donc que $V \sim K_i.E$.

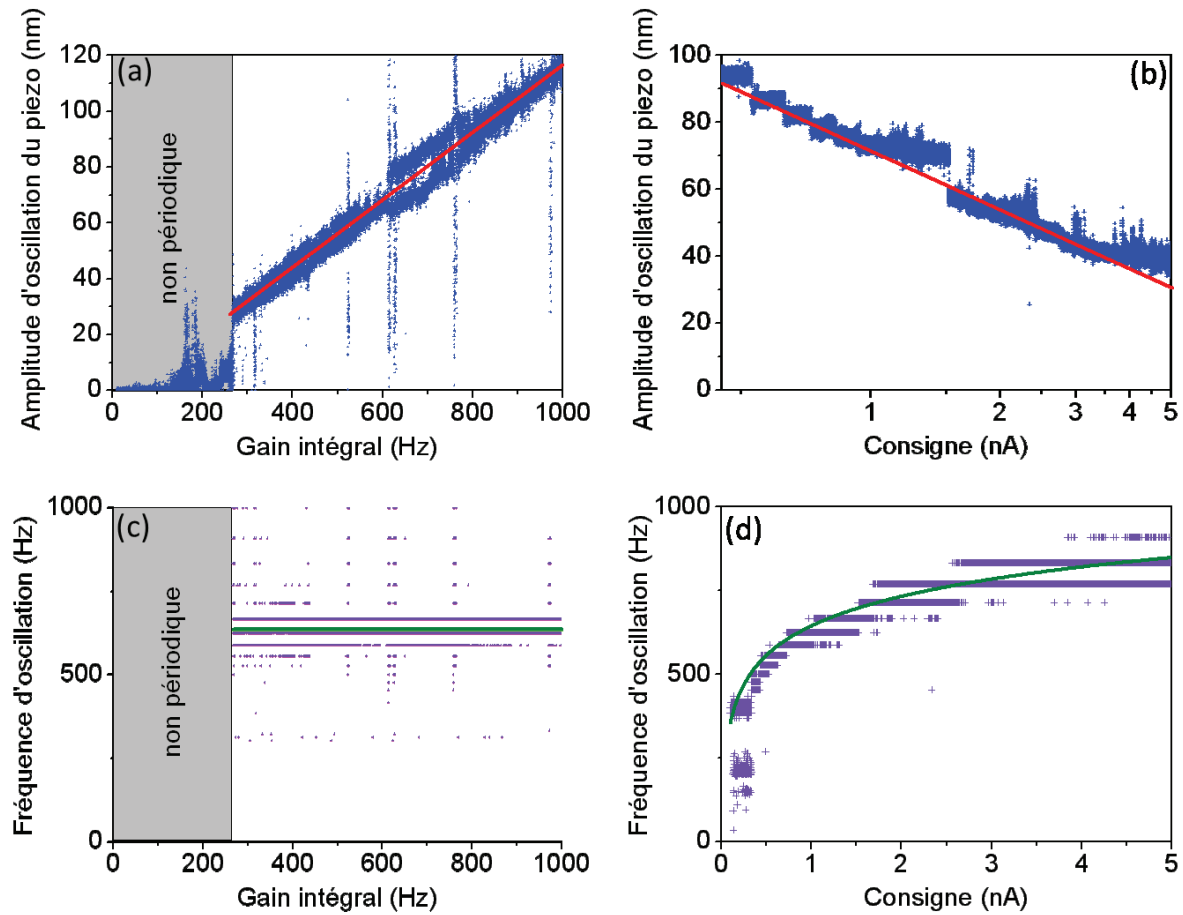


Fig 3.6 : Evolution de l'amplitude d'oscillation du piézo (a) en fonction de la valeur du gain intégral pour un courant de consigne de 1 nA fixé, et (b) en fonction du courant de consigne pour une valeur du gain intégral $I_g=600$ Hz fixée. Les droites rouges représentent les dépendances linéaires attendues (formule 3.D). Fréquence d'oscillation du système (c) en fonction de la valeur du gain intégral à courant de consigne de 1 nA fixé, et (d) en fonction du courant de consigne à valeur du gain intégral $I_g=600$ Hz fixé. La présence de valeurs discrètes de fréquences (lignes horizontales) est due à la fréquence d'acquisition finie (10 000 Hz). Les courbes vertes représentent les courbes théoriques calculées à partir du modèle décrit dans le texte, avec un temps de montée de 0,8 ms, et un courant d'offset de 6 pA.

La figure 3.6.d, présentant la dépendance de la fréquence d'oscillation en fonction du courant de consigne est d'ailleurs à rapprocher de la figure 3.2 présentant la dépendance du courant moyen mesuré en fonction du courant de consigne. En effet, ces deux courbes sont superposables (aux unités de l'axe des ordonnées près). Outre le fait que ce constat confirme que la forme des pics - donc le temps de montée - ne dépend pas des paramètres de gain ou de courant de consigne, il indique aussi que le courant mesuré est directement proportionnel à la fréquence d'oscillation du système. Nous disposons donc d'un moyen simple de mesurer cette fréquence d'oscillation. En contrepartie, cela signifie aussi que la valeur du courant mesuré est totalement inutile pour remonter au nombre d'électrons traversant la jonction puisqu'il est calculé à partir d'une mesure échantillonnée à 120 nA. Il ne sera donc pas possible d'estimer de manière fiable le rendement de conversion des électrons en photons dans le régime oscillant périodique. Tout au plus pourrions-nous en donner une estimation.

3.II.F) Expériences complémentaires.

Nous avons ensuite réalisé plusieurs séries d'expériences complémentaires afin de confirmer l'implication des couches d'eau adsorbées sur la surface dans les comportements observés.

La première série d'expériences a été réalisée sur un microscope à effet tunnel (STM Omicron RT-UHV) pouvant fonctionner aussi bien sous ultra vide (pression voisine de 10^{-11} mbar lors de nos tests) qu'à l'air. Nous avons ainsi pu comparer le comportement de la même pointe STM au-dessus de la même surface d'or sous vide après un chauffage doux (~ 200 °C) - donc en absence d'eau - et à l'air. Les résultats sont présentés en figure 3.7.

On constate que, même pour de très faibles gains de la boucle de rétroaction, utilisés habituellement sur ce STM pour imager des molécules individuelles déposées sur la surface, le signal du courant traversant la jonction lorsque le STM fonctionne à l'air présente des pics importants (~ 10 nA) qui n'existent pas lorsque le système est utilisé sous ultra-vide. L'électronique de contrôle, la pointe STM ainsi que la surface étant strictement les mêmes, cela signifie donc que c'est uniquement le fait de travailler à l'air qui est responsable de ces pics de courant, ce qui plaide en faveur d'un phénomène lié à la présence d'eau.

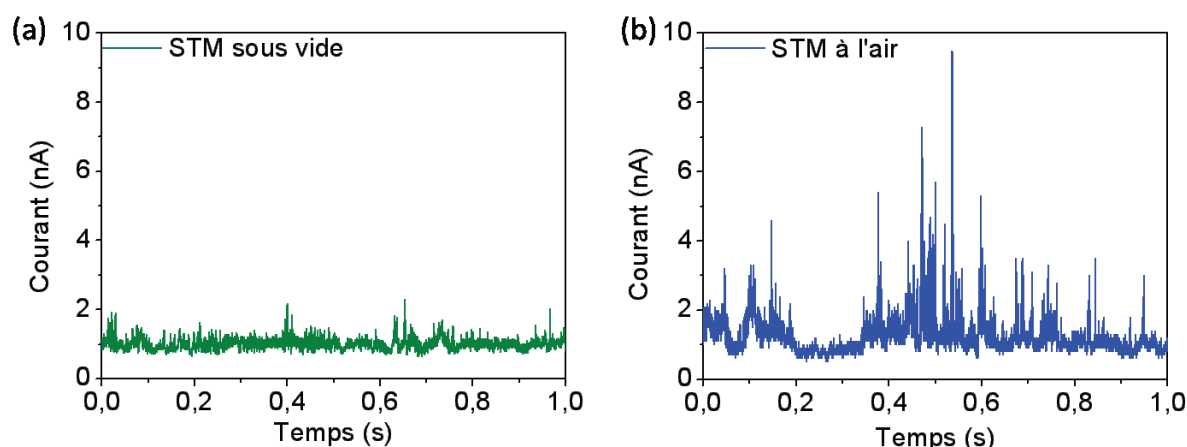


Fig 3.7. Evolution temporelle du courant tunnel lorsqu'une pointe STM en tungstène est utilisée pour imager un film d'or sous vide (a) et à l'air (b). La tension appliquée est de 2,5 V, la consigne de 1 nA et les gains utilisés sont faibles et identiques sous vide et à l'air. Le signal est nettement plus bruité et présente des pics de courant plus élevés dans le cas du STM à l'air que dans celui du STM sous vide, ce qui, la pointe et la surface étant les mêmes, indique que l'instabilité vient du travail à l'air.

Une seconde série d'expériences a été réalisée avec le système JPK à l'air en déposant une goutte (volume $\gg 100$ μ L) d'eau déionisée (~ 15 M Ω .cm) à la surface de l'échantillon.

Dans ce cas, il n'est même pas possible de réaliser une approche automatique si la tension appliquée est supérieure à 1,5 V. En effet, dès que la pointe STM touche la surface de l'eau, un ménisque d'eau visible optiquement se crée au niveau de l'extrémité de la pointe STM. A ce moment, le courant mesuré augmente brusquement (en moins de 20 μ s) pour atteindre sa valeur de saturation, ce qui entraîne la remontée du piézo Z. Toutefois, dans ce cas, cette remontée d'une dizaine de micromètres n'est pas suffisante pour rompre le ménisque d'eau. Aussi, malgré la

remontée du piézo, le courant reste à sa valeur de saturation, ce qui n'est pas attendu par le logiciel contrôlant le STM. Il s'en suit que l'approche est annulée.

Il est donc évident que c'est la présence d'eau sur la surface qui est à l'origine de cette augmentation rapide et importante du courant. De plus, l'eau déionisée étant déposée peu de temps avant de réaliser les mesures (moins de 30 minutes), la concentration d'espèces ioniques autres que H_3O^+ et HO^- est a priori négligeable. Ce sont donc bien les molécules d'eau elles-mêmes qui sont à l'origine du phénomène.

Si maintenant on réalise une approche manuelle grâce aux moteurs pas à pas, il est possible de se placer dans une situation où seule l'extrémité de la pointe STM touche la surface de la goutte. En faisant varier la tension entre 0 V et 5 V puis entre 5 V et 0 V, on peut alors obtenir la courbe I(V) présentée en figure 3.8 (voltamétrie cyclique). La courbe obtenue est alors très similaire à celle de la référence [18], correspondant à l'hydrolyse de l'eau aux bornes d'électrodes en graphite ou en inox. Ainsi, le courant est nul en dessous de 1,5 V, puis augmente rapidement pour atteindre sa valeur de saturation à 2,3 V. Ce résultat confirme qu'il s'agit bien d'un effet lié aux molécules d'eau car cette valeur de 1,5 V est très proche de la valeur théorique de 1,3 V caractéristique de la dissociation de l'eau en dioxygène et dihydrogène.

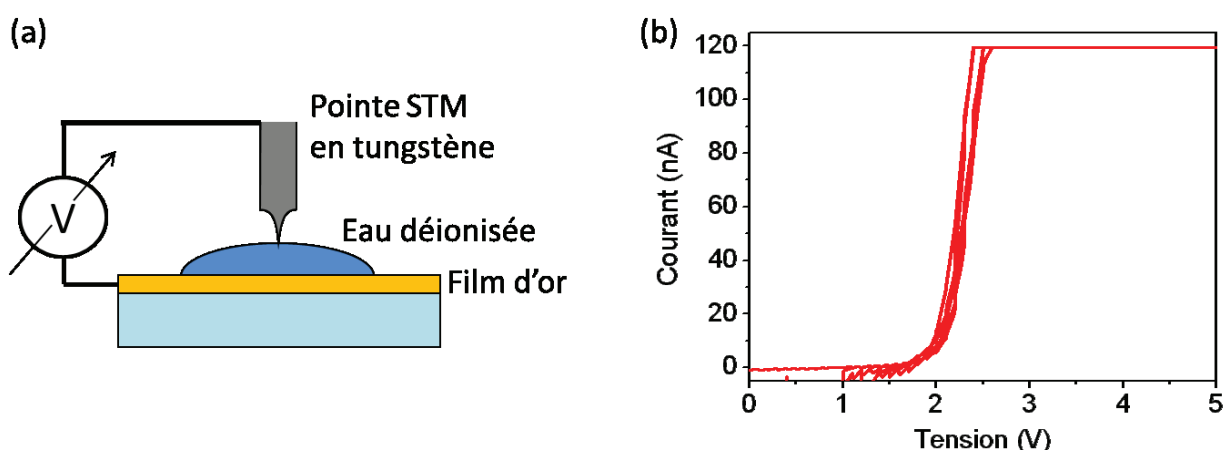


Fig 3.8. (a) Organisation du dispositif utilisé pour l'obtention du voltamogramme cyclique (b). On trempe l'extrémité de la pointe STM en tungstène dans une goutte d'eau déposée sur un film d'or. Le pas en tension est de 0,1 V et l'intervalle de temps entre deux pas est de 0,1 s. On remarque qu'en dessous de 1,5 V, l'eau est peu ou pas conductrice, puis devient conductrice à partir de 1,5 V. Cette valeur est à rapprocher de la valeur de 1,3 V attendue pour initier l'électrolyse de l'eau d'après les potentiels standards des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .

3.II.G) Peut-on s'affranchir de l'eau ?

Nous avons vu que le régime courant oscillant tire son origine de la présence d'eau à la surface du film d'or et de la pointe STM. De plus, ce régime oscillant est situé dans la gamme de tensions qui nous intéresse pour l'excitation de plasmons de surface à l'aide d'électrons tunnel et qui s'étend de 1,5 V afin d'avoir des plasmons dans le domaine du visible, à 4 V afin d'être dans le régime tunnel et pas en émission de champ. Or, la conclusion du modèle décrit précédemment est que, dans ce régime courant oscillant, les électrons ne traversent pas la jonction par effet tunnel, mais par

conduction ionique ou électrochimie de l'eau. On peut donc se demander s'il est possible de travailler en s'affranchissant de l'eau.

La première idée pour éliminer l'eau est de travailler sous vide. Cependant, pour notre finalité en particulier, qui est de détecter optiquement des plasmons de surface, cette solution ne semble pas envisageable du fait de la partie « détection optique ». Ainsi, la détection des plasmons de surface propagatifs à l'air demande d'utiliser un objectif à immersion, ce qui est difficilement envisageable sous vide.

Une alternative à cette solution serait de travailler sous une pression normale mais dans une atmosphère sèche. Dans ce cas, la pression totale est certes élevée, mais la pression partielle en vapeur d'eau est très faible. Il suffit alors de chauffer l'échantillon sous cette atmosphère d'azote pour le débarrasser de son eau, puis de le conserver sous cette atmosphère pour éviter le retour de l'eau. Cette solution semble réalisable puisque nous disposons d'une STM couplé à un microscope optique dans une boîte à gants, initialement prévu éliminer l'oxygène. Elle présente cependant un inconvénient majeur : la surface de la boîte à gants, et de tout ce qui se trouve à l'intérieur (microscope optique, caméra refroidie,...) est très grande comparée à celle de l'échantillon. Et même si l'on travaille sous atmosphère sèche, il va toujours rester une fine pellicule d'eau résiduelle sur les surfaces internes de la boîte à gant puisqu'il est impossible de l'élever (les vitres sont en plastique !) et que les gants ne sont pas totalement imperméables. On aurait donc en permanence une « grande » réserve d'eau pouvant se transférer de la surface de la boîte à gant vers l'échantillon et il sera quasiment impossible de travailler sans aucune trace d'eau dans la jonction.

La dernière solution que nous avons envisagée est d'isoler la jonction tunnel de l'air en utilisant le STM dans un liquide. Afin d'empêcher l'eau de retourner dans la jonction, le liquide doit être hydrophobe. Ensuite, pour ne pas devoir renouveler le liquide trop souvent, il doit être peu volatil. Enfin, comme le liquide est soumis à une différence de potentiel élevée, il doit être non conducteur, apolaire et peu susceptible de réagir de manière électrochimique. Un liquide remplissant toutes ces conditions est le tétradécane. Nous avons donc testé la stabilité du système STM avec une pointe en tungstène ou en or, au-dessus d'un film d'or, préalablement chauffé à l'air pour évaporer l'eau, en présence de tétradécane dans la jonction. Il s'avère que le simple ajout de tétradécane ne permet pas de stabiliser le STM dans la gamme comprise entre 1,5 V et 4 V. Cette conclusion peut s'expliquer par le fait que, bien que le tétradécane soit hydrophobe, la surface d'or et la pointe STM sont relativement hydrophiles [26]. Aussi, l'eau présente sur la pointe - qui n'a pas pu être chauffée - et la surface avant l'ajout de tétradécane va y rester après l'immersion de la jonction dans le tétradécane. On est donc toujours en mesure de créer un pont aqueux entre la pointe et la surface, et même d'autant plus facilement que le tétradécane étant hydrophobe, l'eau va préférer former un pont pour réduire sa surface de contact.

Afin de pouvoir vérifier s'il est néanmoins possible de s'affranchir de l'eau dans des conditions expérimentales réalistes, nous avons mis au point un test permettant de réduire au maximum les temps pendant lesquels l'eau peut venir se redéposer sur la surface. Pour ce faire, la surface étudiée n'est plus un film d'or mais une surface de graphite. Le graphite est exfolié, donc présente une surface rigoureusement sèche et du tétradécane est déposé à sa surface dans les secondes qui suivent. De même, la pointe STM en tungstène a été remplacée par une pointe STM en or, plus facile à couper. De cette manière, il est possible de ne couper le fil en biseau pour former

une pointe que quelques dizaines de secondes seulement avant de l'immerger dans le tétradécane. Avec cette méthode, on espère avoir un système dépourvu presque totalement d'eau dans la jonction. Cependant, même avec ce système, les quelques minutes pendant lesquelles la surface et la pointe sont à l'air libre semblent suffisantes pour que l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée permette la création d'un pont aqueux.

Un second résultat intéressant obtenu dans le cas d'une surface de graphite est l'existence d'une hystérésis dans la stabilité du STM. Ainsi, si on applique une tension supérieure à 5 V, on peut rendre le système inconditionnellement stable. En effet, après ce passage en régime d'émission de champ, le seul régime observé, quels que soient la tension (dans la gamme 0,5 – 5 V) ou le courant de consigne (dans la gamme 10 pA – 50 nA), est un régime courant stable. De plus, le système reste stable si on déplace la pointe, ce qui indique bien que la modification concerne la pointe, pas la surface. Le phénomène à l'origine de cette stabilité n'a pu être confirmé expérimentalement. Nous pensons que du graphite se colle sur la pointe lors de l'application de la tension de 5 V. Or, la principale source d'eau du système est la pointe STM, car même si on coupe la pointe juste avant de l'immerger, la pince servant à couper la pointe va y déposer de l'eau. On va donc plonger une pointe humide dans le tétradécane. Donc, en recouvrant la pointe STM humide avec du graphite, alors qu'elle est immergée dans le tétradécane, on doit en quelque sorte emprisonner l'eau entre la surface de la pointe et la couche de graphite, rendant l'extrémité de la pointe parfaitement sèche. On est alors en mesure de faire passer des électrons par effet tunnel entre une pointe en or plaqué carbone et la surface de graphite, sans eau dans la jonction. L'inconvénient de ces pointes sèches est qu'elles se recouvrent assez vite d'eau dès qu'elles sont sorties du tétradécane. Il n'est donc pas possible de les ré-utiliser sèches sur un film d'or préalablement chauffé et recouvert de tétradécane.

3.II.H) Résumé.

Les différents régimes de fonctionnement du STM à l'air en fonction de la tension sont résumés dans la figure 3.9. A basse tension ($< 1,5$ V), c'est-à-dire en dessous du seuil d'électrochimie de l'eau, le courant est stable et semble dominé par le courant tunnel. A tension élevée ($> 4,5$ V), le courant est également stable mais est cette fois dominé par l'émission de champ. Aux tensions intermédiaires, entre 1,5 V et 4 V, qui nous intéressent pour l'excitation de plasmons dans le visible, le courant est très instable (régime oscillant libre et périodique) et est dominé par un courant électrochimique. Ce régime oscillant est intrinsèquement lié au fonctionnement du STM à l'air, c'est-à-dire à la présence d'eau entre la pointe STM et la surface, et n'a pas pour origine un défaut dans l'électronique du STM. Dans notre cas, avec une couche d'eau d'épaisseur nanométrique et un courant électrochimique (μ A) bien plus élevé que le courant maximal que peut gérer l'électronique du STM (~ 100 nA), il n'est pas possible de se placer dans un régime stable dans lequel le courant serait dominé par un courant électrochimique.

Nous allons toutefois voir dans la seconde partie de ce chapitre que ce régime instable est une chance pour l'émission de lumière sous pointe STM, donc l'excitation de plasmons. En effet, dans un régime stable mais purement électrochimique, il ne pourrait y avoir excitation de plasmons de surface, l'énergie des électrons étant convertie en énergie chimique et non en lumière.

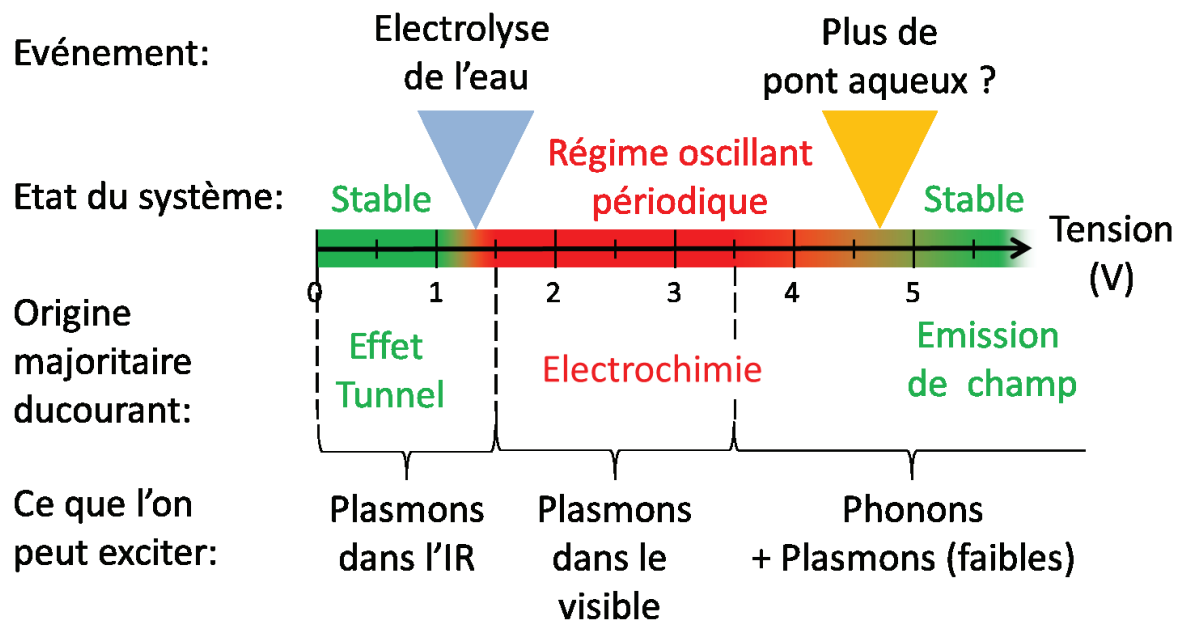


Fig 3.9 : Résumé de la première partie de ce chapitre indiquant les différents régimes de fonctionnement du STM à l'air et l'origine du passage d'un régime à un autre en fonction de la tension appliquée entre la pointe et la surface. Notre intérêt étant l'excitation de plasmons de surface dans le domaine du visible, nous travaillerons dans le régime oscillant périodique, avec un courant d'origine majoritairement électrochimique.

3.III) Excitation de plasmons et émission de lumière sous pointe STM.

Nous venons de voir que, dans la gamme de tensions utiles pour nos expériences d'excitation de plasmons de surface par STM, à savoir entre 2 et 3,5 V, la présence d'eau rend notre STM instable en courant. De plus, la majorité du courant traversant la jonction est en réalité du courant lié à de l'électrochimie. On peut donc se demander comment il est possible de tirer profit de ces instabilités pour l'excitation de plasmons avec le STM.

Dans cette seconde partie, nous décrivons l'enregistrement simultané du courant traversant la jonction ainsi que le temps d'arrivée des photons émis au travers de l'échantillon. La lumière est collectée par un objectif à immersion dans l'huile, d'ouverture numérique 1.49, et envoyé sur une photodiode à avalanche située dans le plan focal image du microscope. La lumière collectée provient d'un disque d'environ 100 μm de diamètre à la surface de l'échantillon, centré sur la pointe STM. La majorité des photons émis par le mode de gap plasmon ou par fuite radiative des plasmons de surface propagatifs sont donc collectés.

3.III.A) Intérêt du régime oscillant pour l'excitation de plasmons et l'émission de lumière sous pointe.

Un fonctionnement en régime stable en courant pour la gamme de tension comprise entre 1,5 V et 4 V est extrêmement rare mais peut exister. Il est alors possible de comparer l'émission de lumière sous pointe STM dans le cas du régime stable et dans celui des régimes oscillants (beaucoup plus fréquent) comme illustré en figure 3.10. On constate alors que l'émission de lumière sous pointe STM dans les régimes courant oscillant est supérieure, d'un à deux ordres de grandeur, à l'émission de lumière sous pointe dans le régime stable.

Cette augmentation de l'intensité lumineuse est toutefois à nuancer. En effet, comme nous l'avons signalé, le courant total traversant la jonction est plus élevé dans le régime courant oscillant, d'un facteur 10 à 50. Donc si on s'intéresse au rendement de conversion des électrons en photons, on a toujours un cas plus favorable dans le régime oscillant, mais seulement d'un facteur 50 dans le meilleur des cas. Ainsi, ce rendement de conversion est typiquement de 1 photon émis pour 10^8 électrons ayant traversé la jonction en régime courant stable, et il est 1 photon émis pour 10^7 électrons dans les régimes courant oscillant (fig. 3.10).

Ces deux rendements restent cependant extrêmement faibles en comparaison des rendements mesurés ou estimés dans le cas de l'émission de photons par des électrons tunnel sous vide, [11], [26] ou dans des jonctions tunnel solides [1] quoi est alors de l'ordre de 1 photon pour 10^4 électrons. Et les diverses pertes liées à l'absorption par le film d'or et la collection ne peuvent expliquer cette différence d'un facteur 1000.

Dans le cas des régimes courant oscillant, cette différence peut cependant s'expliquer facilement par le fait que la plupart des électrons traversent la jonction par électrochimie. Pour ces électrons, toute l'énergie est utilisée pour réaliser la réaction chimique, et il ne reste donc plus assez d'énergie pour exciter des plasmons. On va donc se trouver face à un grand nombre d'électrons traversant la jonction avec une probabilité nulle d'exciter des plasmons, ce qui réduit le rendement moyen de conversion des électrons en photons.

Dans le cas du régime courant stable, cette différence est plus difficile à expliquer et nous amène à considérer qu'il est fortement probable que, même dans ce régime courant stable, le transport des électrons ne s'effectue que de manière très marginale par un véritable effet tunnel.

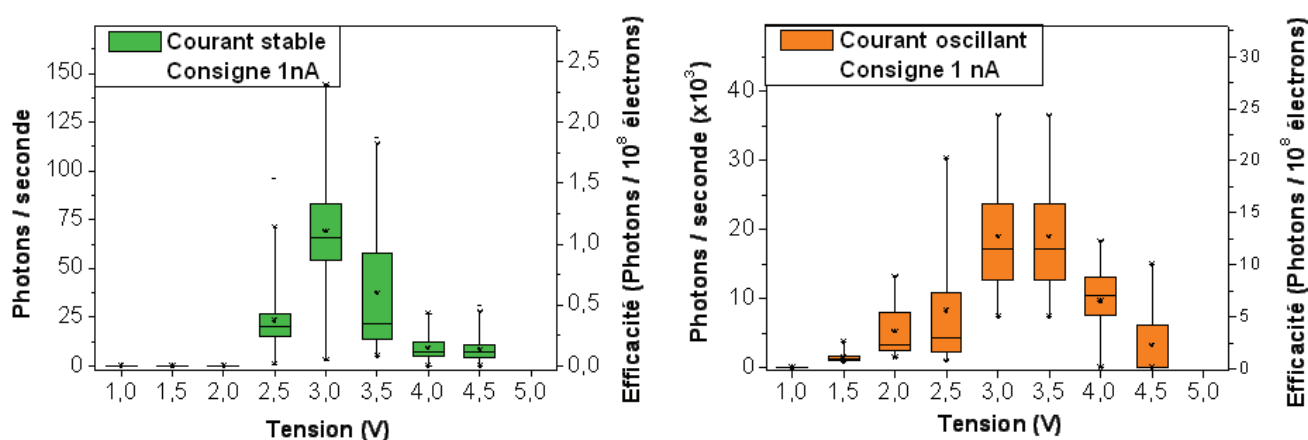


Fig 3.10 : Flux de photons et efficacité de conversion équivalente dans le cas du régime courant stable (a) et du régime courant oscillant périodique (b) pour un courant de consigne de 1 nA. Cette consigne est respectée en régime courant stable, mais en régime courant oscillant le courant moyen mesuré est de 25 nA. Pour chaque tension, on a représenté les valeurs minimale et maximale mesurées (extrémité des lignes verticales); les premier, et troisième quartiles (bords de la boîte pleine) ainsi que la médiane (trait coupant la boîte pleine en 2). La valeur moyenne est représentée par l'étoile dans la boîte pleine. Pour les deux régimes, on note la présence d'un maximum d'émission pour une tension de polarisation située vers 3 V. La courbe de sensibilité de nos détecteurs étant quasiment nulle en dessous de 1,3 eV (soit une longueur d'onde dans le vide de 950 nm), on ne peut observer d'émission de lumière en dessous d'une tension de 1,5 V.

3.III.B) Influence de la tension et du courant utilisés.

Sur la figure 3.10, on constate la présence d'une tension pour laquelle le flux de photons est maximal. Aussi bien pour le régime courant stable que pour le régime courant oscillant, ce maximum se situe autour de 3 V, ce qui correspond à ce qui a été observé pour l'excitation de plasmons localisés par STM sous vide [5]. La position de ce maximum ne dépend pas du courant de consigne demandé.

Pour expliquer ce phénomène, il faut regarder les différents facteurs qui entrent en jeu dans l'excitation des plasmons par les électrons tunnel. Pour ce faire, considérons un modèle simplifié dans lequel un potentiel positif est appliqué à la surface. Les électrons traversent alors la jonction tunnel de la pointe STM vers la surface. Dans l'état initial, on a un électron dans un état électronique occupé de la pointe à l'énergie E_i . Dans l'état final, l'électron est arrivé dans un état électronique précédemment vacant de la surface et il lui reste l'énergie $E_f = E_i - \hbar\omega$, l'énergie perdue par l'électron ayant été cédée à un plasmon d'énergie $\hbar\omega$. Pour que cette transition puisse avoir lieu, il faut donc, entre autre, que la différence d'énergie de l'électron entre l'état initial et l'état final soit égale à l'énergie du plasmon excité. Ceci signifie qu'il existe une énergie maximale pour les plasmons excités vérifiant $\hbar\omega_{\max} = eV$. Les photons issus des pertes radiatives de ces plasmons seront donc soumis à cette même limitation. Or, avec notre dispositif expérimental, on ne peut détecter que les photons dont l'énergie est comprise dans le domaine du visible / proche IR, typiquement de 1,3 à 3,3 eV (soit

de 380 à 950 nm en longueurs d'onde équivalentes dans le vide) (cf chapitre 2). Ceci explique pourquoi on ne collecte pas de lumière en dessous d'une tension de 1,3 V.

Maintenant, lorsqu'on augmente la tension au-dessus de 1,3 V, l'énergie maximale des plasmons augmente. Ce faisant, la portion des photons détectables augmente elle aussi, ce qui se traduit par un flux de photons **mesuré** qui augmente (augmentation d'origine instrumentale). Ensuite, si on s'intéresse aux photons émis avec une énergie $\hbar\omega$ donnée, l'augmentation de la tension appliquée va augmenter le nombre de voies de désexcitation radiative possible à une énergie donnée (augmentation d'origine physique) [7], [11], [27].

La décroissance au-dessus de 3,5 V peut s'expliquer en considérant que, pour pouvoir exciter un plasmon, l'électron traversant la jonction doit pouvoir transmettre de l'énergie à ce plasmon. Cette transmission d'énergie est d'autant plus probable que le nombre de modes plasmoniques « vus » par l'électron, autrement dit la densité locale d'état plasmonique/photonique dans la cavité formée par la pointe et la surface, est élevée [7]. Or, cette densité de régimes plasmoniques diminue à mesure que la distance de la pointe à la surface augmente. Et comme en augmentant la tension, on augmente cette distance pointe-surface, on va réduire l'efficacité du couplage entre électrons et plasmons.

Le maximum d'émission autour d'une tension de 3 – 3,5 V est donc la combinaison de deux phénomènes, d'une part l'augmentation de l'intensité émise avec la tension via l'ouverture de nouvelles voies de désexcitation radiatives pour les électrons, et d'autre part la décroissance de l'intensité émise avec la tension liée à la diminution de la force de couplage entre électrons et modes plasmoniques de gap. A cela s'ajoutent les phénomènes de résonances de la pointe STM [12] et de la cavité du gap plasmon [11] qui peuvent déplacer la position exacte du maximum d'une pointe à une autre.

Pour ce qui concerne la dépendance du flux de photons avec le courant **mesuré** dans chacun des régimes, on peut distinguer le cas du régime courant stable et celui du régime courant oscillant périodique. Dans le cas du régime courant stable (fig 3.11 a), le flux de photons dépend linéairement du courant de consigne, qui est dans ce cas égal au courant mesuré. Cela signifie donc que le rendement de conversion des électrons en photons ne dépend pas du courant de consigne. Cela n'est pas surprenant car, en régime courant stable, la distance entre la pointe et la surface va relativement peut varier entre 1 et 10 nA du fait de la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance.

Dans le cas du régime oscillant périodique (fig 3.11.b), cette dépendance entre le flux de photons et le courant est moins évidente, en bonne partie parce que même à courant de consigne fixée, ce flux de photons peut varier très rapidement au cours du temps. Il est donc difficile d'être sûr que les variations de flux de photons observées sont bien liées à l'effet du courant et pas à un accident de la pointe, celle-ci arrivant parfois à « grande » vitesse (plusieurs μm par seconde) sur la surface, ou à une perte de régularité dans le mouvement périodique du système. On peut cependant faire ressortir une tendance sur un grand nombre de mesures, qui est que le flux de photons maximal que l'on peut obtenir varie de manière linéaire avec le courant **mesuré**. Ici aussi, cette dépendance peut s'expliquer simplement. En effet, nous avons signalé dans la première partie de ce chapitre que

le courant moyen mesuré est en fait une mesure de la fréquence des pics de courant, et que la forme de ces pics est la même quelle que soit la fréquence. Donc, si on admet que le nombre de photons émis par pic de courant est toujours le même (en moyenne), le flux de photons va dépendre linéairement du nombre de pics, donc de leur fréquence, donc du courant mesuré. Cela signifie que pour le régime oscillant aussi, le rendement de conversion des électrons en photons ne dépend pas du courant mesuré.

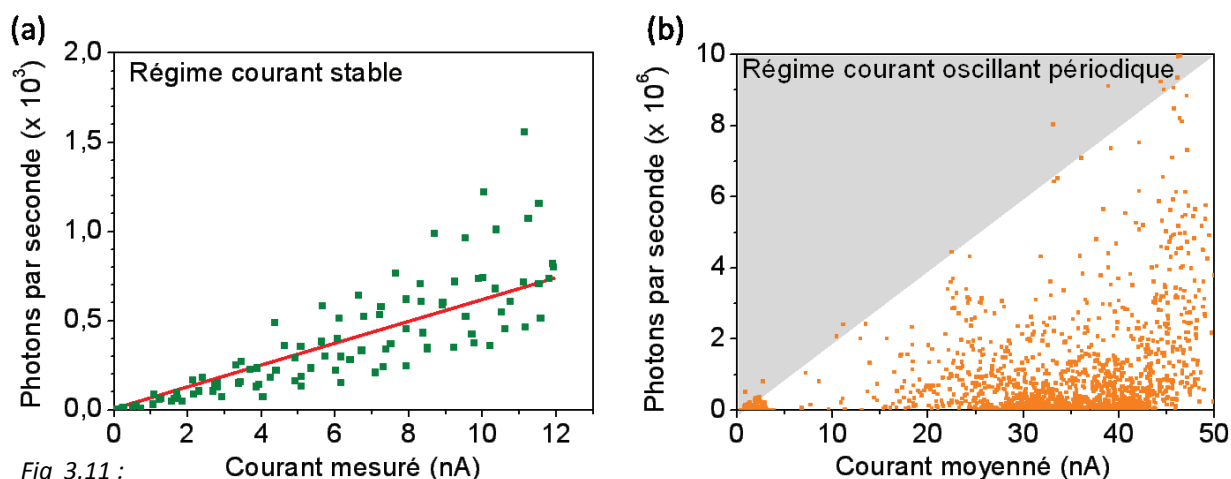


Fig 3.11 : Flux de photons moyen (temps d'intégration 1 s) dans le régime courant stable (a) et dans le régime oscillant périodique (b) pour une tension de 2,5 V. Dans le cas du régime courant stable, le flux de photons est proportionnel au courant mesuré. Dans le cas du régime oscillant périodique, le flux de photons est inférieur ou égal à une valeur seuil, qui est proportionnelle au courant mesuré.

3.III.C) L'émission de lumière dans les régimes courant oscillant.

Nous allons maintenant nous intéresser plus en détail à l'émission de lumière dans les régimes courant oscillant, puisque ce régime de fonctionnement du STM est le seul qui peut être utilisé pour réaliser nos expériences. En augmentant la résolution temporelle des acquisitions, on constate que le flux de photons ne peut pas être décrit par une simple relation de proportionnalité avec le courant instantané traversant la jonction. Le flux de photons n'est pas continu pendant toute la durée du pic de courant mais l'émission est concentrée en un ou deux pulses de photons dont la position est bien définie (fig 3.12).

Le premier pulse de photons, toujours présent, commence en même temps que le pic de courant et dure une cinquantaine de microsecondes (fig 3.12.c et d). Ce premier pulse de photons coïncide donc avec la formation du pont aqueux entre la pointe et la surface.

Le second pulse de photons n'est pas toujours présent (fig 3.12.d mais pas 3.12.c). Il se produit lorsque la pointe STM est au plus près de la surface et dure lui aussi une cinquantaine de microsecondes.

On peut signaler que l'existence ou non de ce second pulse de photon n'est pas aléatoire, au sens où lorsqu'il est présent (resp. absent), il l'est pour chacun des pics de courant. On n'observe donc pas de mélange entre des pics de courant ayant deux pulses de photons et des pics de courant n'ayant qu'un seul pulse de photons (fig 3.12.a et b).

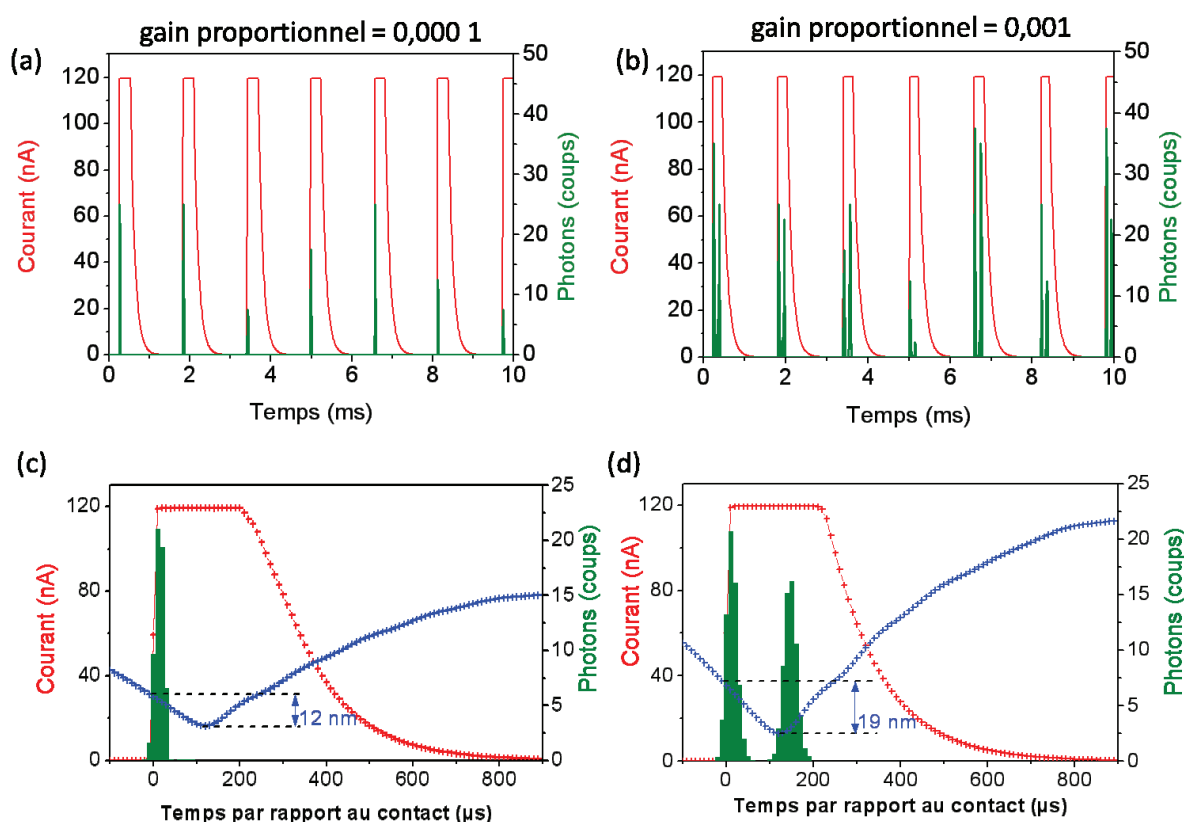


Fig 3.12 : Evolution temporelle du courant mesuré (rouge), du nombre de photons émis (vert) et de la position du piézo Z (bleu) pour une tension de 2,5 V et un courant de consigne de 1 nA. Les gains de la boucle de rétroaction sont : gain intégral = 600 Hz, gain proportionnel = 0,0001 (a,c) ou gain intégral = 600 Hz, gain proportionnel = 0,001 (b,d). On constate sur les figures (a) et (b) que la présence d'un seul ou de deux pulses de photons par période est reproductible d'une période à l'autre, et ce sur plusieurs minutes (non montré ici). Les figures c et d ont été obtenues en moyennant les signaux sur un grand nombre de périodes (> 1000) en prenant comme référence le contact qui correspond à la montée rapide du courant ($t = 0$). La forme du pic de courant est similaire dans les deux cas, avec un plateau à la valeur de saturation qui dure environ 200 μ s, puis une décroissance lente du courant qui dure près de 600 μ s. La seule différence vient de l'amplitude d'oscillation du piézo Z (courbe bleue, échelle identique pour c et d) qui est supérieure dans le cas du gain élevé (d) et est à l'origine d'un second pulses de photons bien distinct lorsque la pointe est au plus près de la surface.

Le moyen le plus simple de passer de l'émission de un à l'émission de deux pulses de photons par pic de courant est d'augmenter les paramètres de gain de la boucle de rétroaction. En effet, plus la pointe parcourt une distance élevée vers la surface après la formation du pont aqueux (fig 3.12.c et d), et plus il est probable de voir apparaître ce second pulse de photons.

Il est donc important de noter que l'émission de photons, c'est-à-dire l'excitation de plasmons, ne se produit qu'à des moments bien précis des pics de courant. Le premier pulse de photons, qui est toujours présent, se produit au moment où les deux couches d'eau sur la pointe et sur la surface coalescent pour former le pont aqueux. Puis, malgré un courant très élevé (> 120 nA) traversant la jonction via le pont aqueux, l'émission de photons s'interrompt. Cela signifie donc qu'une fois le pont aqueux formé, le courant, devenu majoritairement électrochimique, n'est pas

capable de générer de l'émission de lumière sous pointe. L'émission de lumière sous pointe lors de la formation du pont aqueux n'est donc pas due à un courant d'origine électrochimique. On peut donc penser que, juste avant la formation du pont aqueux, des électrons peuvent passer par effet tunnel de la couche d'eau de la pointe STM vers la couche d'eau de la surface, et être à l'origine de ce premier pulse de photons. Cela pose toutefois le problème de savoir comment les électrons peuvent traverser les couches d'eau, puisque l'eau ne peut pas contenir d'électrons « libres » (espèce beaucoup trop réductrice).

Le second pulse de photons intervient lorsque la pointe STM est au plus proche de la surface et n'est présent que lorsque la pointe se rapproche suffisamment de la surface. On peut donc penser qu'il a pour origine le passage par effet tunnel d'électrons directement entre le métal de la pointe et le métal de la surface. Soit à travers l'eau, par effets tunnel multiples en sautant (hopping en anglais) d'une molécule d'eau à l'autre [21], ce qui n'est alors possible que si le nombre de molécules d'eau entre la pointe et la surface est faible. Soit par effet tunnel entre la pointe et la surface à travers du vide si la distance entre la pointe et la surface est trop faible pour qu'une molécule d'eau puisse s'y trouver.

Il semble donc que l'émission de lumière n'ait lieu que pendant des instants très courts, pendant lesquels l'émission de lumière sous pointe STM est possible. Chacun de ces pulses ne durant qu'une cinquantaine de μs et une période d'oscillation étant voisine de 2 ms, cela signifie que l'émission de lumière n'a lieu que pendant 2 à 5 % du temps. Le reste du temps, soit l'énergie est perdue au profit de réactions électrochimiques, soit il n'y a pas de courant donc pas de lumière. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer avec précision le rendement de conversion des électrons tunnels en plasmons puisque (1) pour le premier pulse, le courant mesuré est lié au temps de réponse de l'électronique de mesure et (2) pour le second pulse il n'est pas possible de séparer le courant tunnel (minoritaire) du courant électrochimique (majoritaire). Toutefois, si on admet une limite haute de 10 nA pour le courant tunnel, au-delà de laquelle on aurait probablement contact mécanique entre la pointe et la surface, on peut donner une estimation de ce rendement. Ainsi, durant les 100 μs que durent les deux pulses de photons, une centaine de photons sont émis (fig 3.12.c et d) et environ 10^7 électrons passent par effet tunnel entre la pointe et la surface. Cela donne un rendement de 1 photon émis pour $\sim 10^5$ électrons tunnel, ce qui est proche du rendement prévu par la théorie [11] ou préalablement mesuré expérimentalement avec un STM sous vide [26].

3.IV) Conclusion

L'utilisation du STM à l'air pour l'excitation des plasmons de surface nécessite de prendre en compte la présence d'eau à la surface de la pointe et de l'échantillon. Aux distances mises en jeu dans la microscopie à effet tunnel, inférieures au nanomètre, cette eau va former un pont conducteur entre la pointe et la surface qui va amener à l'observation de plusieurs régimes de fonctionnement du STM en fonction des paramètres utilisés.

Pour une tension de polarisation inférieure à 1 V, et en de très rares occasions pour des tensions comprises entre 1 et 5 V, on observe un régime de fonctionnement stable. Toutefois, le rendement de conversion des électrons en plasmons de surface et photons mesuré (10^{-8}) reste très faible comparé aux mesures précédentes obtenues sous vide. Cela semble indiquer que, même dans ce régime stable, seule une infime partie des électrons (<1%) traversent la jonction par effet tunnel, le reste du courant ayant alors probablement une origine capacitive (chargement des électrodes que sont la pointe et la surface par réorganisation des molécules chargées à leur surface) ou électrochimique.

Pour une tension de polarisation comprise entre 1,5 et 5 V, on observe le plus souvent un régime de fonctionnement oscillant et périodique. Ce régime est issu de la combinaison de deux phénomènes. Le premier est lié au caractère conducteur de l'eau dans cette gamme de tension, ce qui est à l'origine de pics de courant de plusieurs centaines de nanoampères mais aléatoirement répartis au cours du temps (régime oscillant libre). Le second est la boucle de rétroaction qui, lorsque des gains élevés sont utilisés, va chercher à compenser ces pics de courant et faire basculer le système dans un régime périodique. Ce régime se caractérise donc par des pics de courant de plus de 100 nA régulièrement espacés dans le temps et pendant lesquels la majorité des électrons participent à des réactions électrochimiques (dissociation de l'eau). L'énergie de ces électrons étant utilisée pour la dissociation de l'eau, ils sont donc perdus pour l'excitation de photons et de plasmons.

Dans ce régime oscillant périodique, le seul permettant l'excitation efficace de plasmons de surface avec un STM fonctionnant à l'air, la pointe STM oscille verticalement avec une amplitude pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Cette oscillation est à l'origine de la constante destruction et reformation du pont aqueux conducteur entre la pointe et la surface. L'émission de lumière sous pointe n'est alors plus continue mais consiste en un ou deux pulses de photons de 50 μ s émis à chaque reformation du pont, et lorsque la pointe STM est au plus proche de la surface. Il semble alors qu'à ces moments précis, les électrons peuvent passer par effet tunnel soit d'une couche d'eau à l'autre, soit directement de la pointe à la surface. Ces effets tunnels restent encore très complexes à décrire en détail de par leurs caractères inhabituels.

Références :

- [1] S. L. McCarthy and J. Lambe, "Enhancement of light emission from metal-insulator-metal tunnel junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 30, no. 8, pp. 427–429, Apr. 1977.
- [2] J. Lambe and S. L. McCarthy, "Light Emission from Inelastic Electron Tunneling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, no. 14, pp. 923–925, Oct. 1976.
- [3] S. Ushioda, J. E. Rutledge, and R. M. Pierce, "Prism-Coupled Light Emission from Tunnel Junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 3, pp. 224–226, Jan. 1985.
- [4] S. Ushioda, J. E. Rutledge, and R. M. Pierce, "Theory of prism-coupled light emission from tunnel junctions," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 10, pp. 6804–6812, Nov. 1986.
- [5] J. K. Gimzewski, J. K. Sass, R. R. Schlitter, and J. Schott, "Enhanced Photon Emission in Scanning Tunnelling Microscopy," *EPL Europhys. Lett.*, vol. 8, no. 5, p. 435, Mar. 1989.
- [6] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson, "Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 27, pp. 3796–3799, décembre 1991.
- [7] J. K. Gimzewski, "Photon Emission from STM: Concepts," in *Photons and Local Probes*, vol. 300, O. Marti and R. Möller, Eds. Springer Netherlands, 1995, pp. 189–208.
- [8] K. Takeuchi, Y. Uehara, S. Ushioda, and S. Morita, "Prism-coupled light emission from a scanning tunneling microscope," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 9, no. 2, pp. 557–560, Mar. 1991.
- [9] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin, "Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175201, Apr. 2011.
- [10] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Electrical Excitation of Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 22, p. 226802, juin 2011.
- [11] P. Johansson, R. Monreal, and P. Apell, "Theory for light emission from a scanning tunneling microscope," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 14, pp. 9210–9213, Nov. 1990.
- [12] J. Aizpurua, S. P. Apell, and R. Berndt, "Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 3, p. 2065, 2000.
- [13] P. Johansson, "Light emission from a scanning tunneling microscope: Fully retarded calculation," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 16, p. 10823, 1998.
- [14] M. G. Boyle, J. Mitra, and P. Dawson, "The tip-sample water bridge and light emission from scanning tunnelling microscopy," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 33, p. 335202, Aug. 2009.
- [15] M. Heim, R. Steigerwald, and R. Guckenberger, "Hydration Scanning Tunneling Microscopy of {DNA} and a Bacterial Surface Protein," *J. Struct. Biol.*, vol. 119, no. 2, pp. 212 – 221, 1997.
- [16] H. Matsuura, H. Hokonohara, T. Sugita, A. Takagi, K. Suzuki, T. Matsumoto, and T. Kawai, "DNA observation with scanning tunneling microscope using a solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 3, p. 034701, 2011.
- [17] G. Aloisi, F. Bacci, M. Carlà, and D. Dolci, "Intermittent contact hydration scanning probe microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 7, p. 073707, 2010.
- [18] F. E. Senftle, J. R. Grant, and F. P. Senftle, "Low-voltage DC/AC electrolysis of water using porous graphite electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 18, pp. 5148–5153, Jul. 2010.
- [19] J. Freund, J. Halbritter, and J. K. H. Hörber, "How dry are dried samples? Water adsorption measured by STM," *Microsc. Res. Tech.*, vol. 44, no. 5, pp. 327–338, 1999.
- [20] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, "'Dip-Pen' Nanolithography," *Science*, vol. 283, no. 5402, pp. 661–663, Jan. 1999.
- [21] J. K. Sass and J. K. Gimzewski, "Solvent dynamical effects in scanning tunneling microscopy with a polar liquid in the gap," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 308, no. 1–2, pp. 333–337, juin 1991.
- [22] J. P. Song, K. A. Mørch, K. Carneiro, and A. R. Thölén, "STM investigations of solid surfaces in water and air," *Surf. Sci.*, vol. 296, no. 3, pp. 299–309, Nov. 1993.

- [23] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 119, no. 781, pp. 173–181, May 1928.
- [24] J. E. Solomon, "The monolithic op amp: a tutorial study," *Solid-State Circuits IEEE J. Of*, vol. 9, no. 6, pp. 314–332, 1974.
- [25] T. Cramer, F. Zerbetto, and R. García, "Molecular Mechanism of Water Bridge Buildup: Field-Induced Formation of Nanoscale Menisci," *Langmuir*, vol. 24, no. 12, pp. 6116–6120, juin 2008.
- [26] T. Smith, "The hydrophilic nature of a clean gold surface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 75, no. 1, pp. 51–55, mai 1980.
- [27] B. Reihl, J. H. Coombs, and J. K. Gimzewski, "Local inverse photoemission with the scanning tunneling microscope," *Surf. Sci.*, vol. 211–212, pp. 156–164, avril 1989.
- [28] P. Johansson, "Light emission from a scanning tunneling microscope: Fully retarded calculation," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 16, p. 10823, 1998.

Chapitre 4

Excitation par STM des plasmons de surface propagatifs d'un film d'argent

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Chapitre 4 : Excitation par STM des plasmons de surface propagatifs d'un film d'argent | 77 |
| 4.I) Introduction. | 78 |
| 4.II) Utilisation de l'argent. | 78 |
| 4.II.A) Intérêt d'utiliser l'argent. | 78 |
| 4.II.B) Impact du soufre. | 80 |
| 4.II.C) Effet de l'eau. | 81 |
| 4.III) Excitation des plasmons de surface de l'argent par STM. | 83 |
| 4.III.A) Nature des plasmons excités par STM. | 84 |
| 4.III.B) Longueur de propagation. | 86 |
| 4.III.C) Plan de Fourier. | 87 |
| 4.III.D) Spectres en longueur d'onde. | 89 |
| 4.IV) Conclusion. | 91 |

4.I) Introduction.

Dans ce chapitre, nous utilisons un STM fonctionnant à l'air pour exciter électriquement des plasmons de surface à l'interface air/métal sur un film mince d'argent de 50 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de verre. Les pertes radiatives de ces plasmons de surface sont collectées par un objectif à immersion dans l'huile et analysées par un microscope optique inversé (cf Chap.2). Dans la première partie de ce chapitre, j'aborderai l'intérêt d'utiliser l'argent les contraintes inhérentes à l'utilisation de l'argent à l'air. Cela concerne aussi bien des problèmes liés à la présence d'espèces oxydantes (oxygène, soufre) dans l'air que la présence d'une couche d'eau dans la jonction tunnel rendant l'électrochimie de l'argent possible.

Je présenterai ensuite les caractéristiques de ces plasmons de surface excités par STM. Nous verrons que nous excitons à la fois des modes plasmons localisés sous la pointe et des plasmons propagatifs caractérisés par des longueurs de propagation d'environ 20 μm . La distribution spectrale de ces plasmons propagatifs dépend de la nature chimique de la pointe. Ainsi, dans le cas d'une pointe en tungstène, cette distribution est large (largeur à mi-hauteur > 200nm) et présente un maximum autour de 700 nm. Dans le cas d'une pointe en argent, l'existence de modes plasmoniques de la pointe va ajouter à cette réponse de film, une réponse de la pointe, avec apparition de maxima secondaires à plus courte longueur d'onde (plus haute énergie).

4.II) Utilisation de l'argent.

4.II.A) Intérêt d'utiliser l'argent.

Dans le domaine de la plasmonique, les principaux métaux utilisés sont l'or et l'argent. Ce choix est en général motivé par deux raisons. D'une part, l'or et l'argent, parmi d'autres métaux comme l'aluminium ou le cuivre, peuvent supporter des plasmons de surface dans le domaine du visible, là où la partie réelle de leur permittivité diélectrique est négative. D'autre part, dans ce domaine du visible, l'or et l'argent possèdent les pertes les plus faibles, donc les longueurs de propagation les plus grandes. (fig.4.1).

Ensuite, le choix entre l'or et l'argent dépend des conditions d'utilisation du système plasmonique. Et choisir entre l'or et l'argent se résume souvent à savoir si l'on souhaite un dispositif performant mais avec une faible espérance de vie, ou un dispositif moins performant mais plus durable.

En effet, comme il est visible sur la figure 4.1, les longueurs de propagation des plasmons de surface d'un film d'argent sont, en théorie, une dizaine de fois supérieures aux longueurs de propagation des plasmons de surface d'un film d'or. De plus, dans le cas de l'or, l'apparition d'une transition électronique interbande autour de 2,5 eV (correspond à $\lambda_{\text{vide}} = 500 \text{ nm}$) rend impossible l'excitation de plasmons de surface propagatifs plus énergétiques. Pour l'argent en revanche, il est possible d'exciter des plasmons jusqu'à une énergie de 3,8 eV avant d'atteindre le même problème de transition interbande. Autrement dit, en termes de performances, l'argent est un meilleur choix que l'or. Signalons tout de même que, si l'on souhaite exciter des plasmons dans l'UV, ni l'or ni l'argent ne le permettent. Dans ce cas, il faut utiliser un autre métal comme l'aluminium.

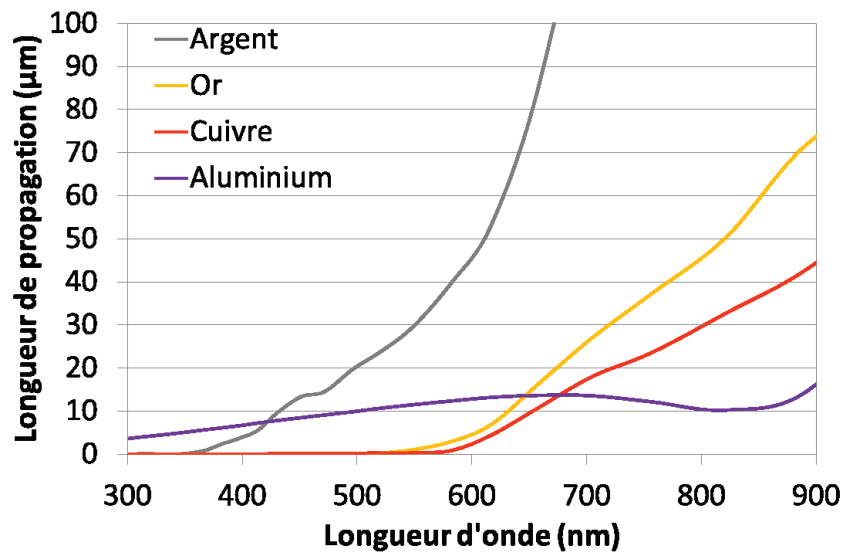


Fig 4.1 : Longueurs de propagation théoriques des plasmons de surface propagatifs à une interface air/métal pour quatre métaux supportant des plasmons de surface dans le domaine du visible (Argent : gris, Or : jaune, Cuivre : rouge, Aluminium : violet). Les valeurs sont calculées à partir des données de Johnson et Christy [18] pour Ag, Au et Cu et Rakic pour Al [19], en utilisant les formules du chapitre 1 dans le cas d'un métal semi-infini.

D'un autre côté, avec un potentiel standard du couple Au^{3+}/Au de 1,52 V [20], l'or est imbattable en terme de stabilité chimique. C'est un métal noble, qui est donc chimiquement très stable aussi bien en présence d'eau qu'en présence de dioxygène, et qui ne réagit qu'avec quelques espèces chimiques. Pour sa part, l'argent est aussi considéré comme un métal noble, mais il l'est moins que l'or. Ainsi, le potentiel standard du couple Ag^+/Ag est de seulement 0,8 V [21], ce qui est inférieur au potentiel standard du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V). L'argent peut donc être stable en présence d'eau liquide sous certaines conditions, mais il s'oxyde en présence de dioxygène ou d'eau aérée (contenant du dioxygène dissout). La conséquence principale est qu'avec le temps, les performances d'un dispositif plasmonique fonctionnant à l'air et basé sur l'argent vont se dégrader rapidement du fait de l'oxydation de la surface, pas celles d'un dispositif basé sur l'or.

Dans notre cas, nous souhaitons utiliser les plasmons de surface excités par STM pour ensuite essayer d'exciter la fluorescence de nanofibres organiques (cf chap 6). Afin d'avoir le choix pour la molécule fluorescente utilisée, on veut avoir accès aux plasmons de surface les plus énergétiques possible, donc à ceux ayant les longueurs d'ondes les plus courtes. Pour cette raison, nous utilisons un film d'argent, même si cela implique qu'en travaillant à l'air, nous devons nous assurer que l'argent reste de l'argent métal, et ne s'oxyde pas. Pour protéger l'argent du dioxygène, l'ensemble du dispositif expérimental {STM + microscope optique} est placé dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote. Dans cette boîte à gants, la pression partielle en dioxygène est suffisamment basse ($P(\text{O}_2) < P_0/100$ avec $P_0 = 1$ bar la pression standard) pour que la réaction d'oxydation de l'argent par le dioxygène soit suffisamment lente pour ne pas perturber les expériences. De plus, les échantillons sont utilisés le plus rapidement possible après leur fabrication, et s'ils doivent être stockés entre leur fabrication et leur utilisation, nous disposons d'une enceinte sous vide secondaire pouvant atteindre une pression inférieure à 10^{-5} mbar, soit une pression très inférieure à la pression seuil en dessous de laquelle la formation d'oxyde d'argent est thermodynamiquement défavorable ($P_{\text{seuil}}(\text{O}_2) \sim 0,1$ mbar).

4.II.B) Impact du soufre.

Malgré toutes ces précautions, les premiers films d'argent que nous avons utilisés se recouvraient d'une couche noire et opaque, suffisamment épaisse pour être visible à l'œil, en moins d'une semaine (fig.4.2). De manière plus surprenante encore, un film d'argent laissé à l'air, hors de la boîte à gants, ne présentait pas ce genre de dépôt noir, même après plusieurs mois. Cela signifiait qu'au lieu de ralentir la dégradation du film d'argent, la boîte à gants l'accélérait.

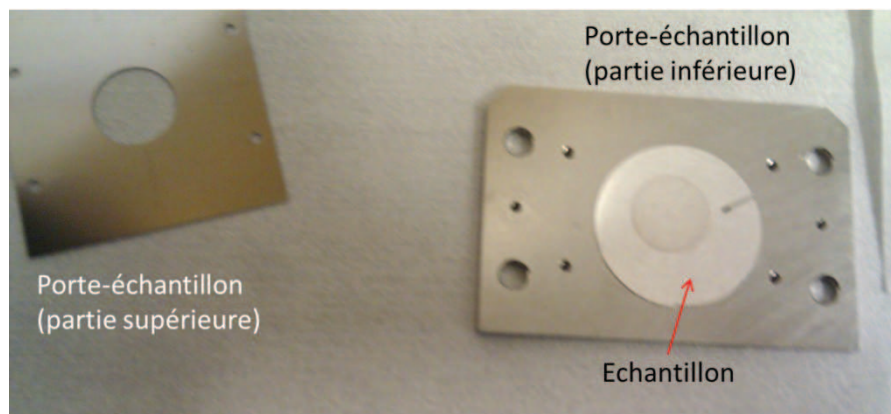


Fig 4.2 : Film d'argent déposé sur verre après une semaine passée dans la boîte à gants (avant le remplacement des gants). On constate l'apparition d'un disque plus sombre dont le diamètre est égal au diamètre de la partie supérieure du porte-échantillon. La partie du film exposée à l'air de la boîte à gants s'est recouverte de sulfure d'argent, alors que la partie protégée sous le porte échantillon ne semble pas avoir été attaquée.

D'un point de vue purement chimique, la formation du dépôt noir à la surface du film peut correspondre soit à la formation d'oxyde d'argent Ag_2O soit à la formation de sulfure d'argent Ag_2S . L'oxygène étant plus rare dans la boîte à gants qu'à l'extérieur, la couche noire formée est donc vraisemblablement une couche de sulfure d'argent [22]. Restait à trouver l'origine du soufre. Pour cela, il nous faut signaler que le soufre est couramment utilisé pour la fabrication des matières polymères élastiques au cours d'un processus appelé vulcanisation [23]. L'ajout du soufre permet alors de relier entre elles les chaînes polymères via des ponts disulfure (réticulation), ce qui permet d'améliorer les propriétés élastiques, donc la résistance, du matériau. Ces ponts disulfures peuvent cependant se rompre sous l'effet de la lumière et/ou de la chaleur et ainsi libérer du soufre dans l'air. Dans notre cas, la seule matière élastique présente dans la boîte à gants est celle des gants eux-mêmes. Nous avons donc placé un film d'argent directement à l'intérieur d'un des gants de la boîte à gants, et il n'a alors fallu qu'un jour avant de voir apparaître une couche noire. Nous avons donc contacté le revendeur afin de remplacer les gants initialement présents par des gants non vulcanisés (polyuréthane). Avec ces nouveaux gants, il est possible de stocker un échantillon plusieurs mois dans la boîte à gants sans noter l'apparition d'une couche visible de sulfure d'argent.

4.II.C) Effet de l'eau.

Une autre complication peut venir de l'eau présente dans la jonction tunnel. En effet, nous avons vu au chapitre précédent qu'il est possible d'initier des réactions électrochimiques au sein du pont aqueux reliant la pointe et la surface. Dans le cas d'une surface en or, l'or sous forme métal étant toujours stable dans l'eau (fig 4.3.b) ces réactions électrochimiques sont principalement les réactions de dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène (fig 4.3.a). Dans le cas de l'argent, les choses se passent différemment puisque, si on se réfère au diagramme potentiel-pH de l'argent (fig.4.3.c), on constate que la limite d'existence de l'argent sous forme métal se situe dans le domaine de stabilité de l'eau. Cela signifie que, selon les conditions de potentiel et de pH locales, l'argent est stable dans l'eau soit sous sa forme métal $\text{Ag}(0)$, soit sous sa forme oxydée $\text{Ag}(I)$ en tant qu'ions argent Ag^+ ou oxyde d'argent Ag_2O . Pour un pH neutre à légèrement acide, comme c'est le cas pour de l'eau laissée à l'air (le CO_2 dissout la rend légèrement acide) la forme oxydée de l'argent la plus stable est la forme ionique. Cela signifie que, si le potentiel est localement assez élevé pour dissocier l'eau en oxygène, il est aussi assez élevé pour dissoudre l'argent métal en argent ionique [24]. Pour les expériences STM à l'air, il faudra donc toujours travailler dans des conditions protégeant la surface d'argent, c'est-à-dire avec un potentiel négatif appliqué sur l'échantillon.

Un corollaire à cette remarque est que l'on ne peut pas choisir n'importe quel matériau pour la pointe STM. En effet, si la surface est mise à un potentiel négatif, alors la pointe est à un potentiel positif, ce qui peut poser des problèmes d'oxydation des pointes. Dans le cas des pointes en or et en platine iridium, ce n'est pas un problème puisque l'or et le platine étant des métaux nobles, ils ne peuvent pas exister sous forme oxydée dans l'eau. Cela signifie que, quel que soit le potentiel appliqué à la pointe, tant qu'il restera de l'eau dans la jonction, une pointe STM en or ou en platine iridium ne s'oxydera pas. Cependant, nous n'avons pas encore adapté les méthodes de gravure électrochimique de ce type de pointes à l'ISMO. Elles sont donc pour l'instant coupées mécaniquement et ne sont pas symétriques, ce qui est limitant en termes d'utilisation pour l'excitation de plasmons de surface, principalement parce que cette asymétrie de la pointe STM se retrouve dans une excitation asymétrique des plasmons de surface.

Dans le cas des pointes STM en argent, on voit évidemment que cela va être un problème. Certes, on protège la surface en y appliquant un potentiel négatif, mais ce faisant, c'est la pointe STM qui va être dissoute. Et le problème ne s'arrête pas là puisque les ions argent libérés dans le pont aqueux par la dissolution de la pointe STM vont pouvoir migrer vers la surface de l'échantillon où, sous l'effet du potentiel négatif appliqué, ils vont pouvoir se réduire en argent métal solide. On a donc la formation d'un îlot d'argent sur la surface sous la pointe STM (fig 4.4.a et c). Ainsi, il est difficile d'exciter des plasmons de surface par STM à l'air avec un système pointe argent sur film d'argent sans abimer la surface du film puisque l'on va soit former des trous (fig 4.4.b et d), soit des îlots (fig.4.4.a et c) selon le signe du potentiel appliqué à la surface. On peut cependant estimer que, pour des mesures brèves (\sim minute), la modification de la surface reste suffisamment faible pour ne pas perturber les plasmons de surface propagatifs, et on donnera dans ce chapitre quelques résultats obtenus pour un système pointe argent sur film d'argent.

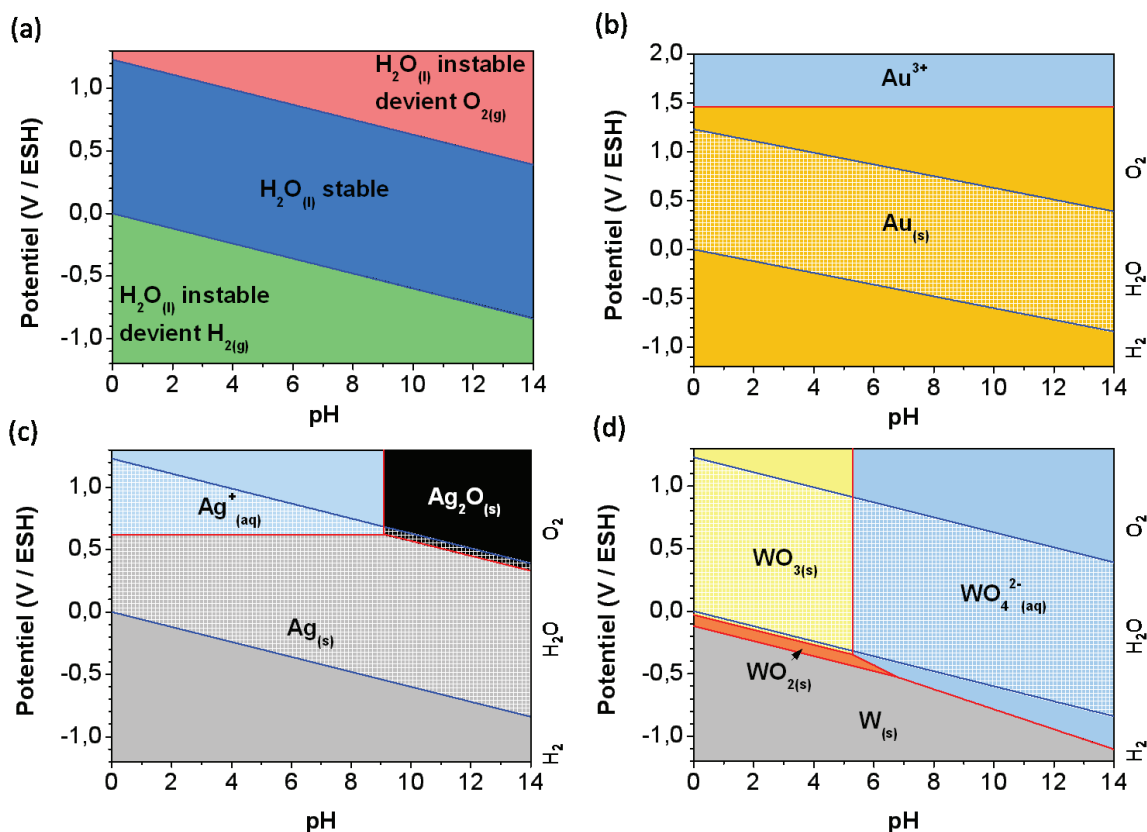


Fig 4.3 : Diagrammes potentiel-pH simplifiés (seules les réactions avec l'oxygène sont considérées) ou diagrammes de Pourbaix pour l'eau (a) l'or (b) l'argent (c) et le tungstène (d). Les courbes sont tracées pour une concentration des espèces ioniques de 10^{-3} mol/L, et une pression partielle des espèces gazeuses de 1 bar en utilisant les données de [20], [21], [25]. Le domaine de stabilité de l'eau (zone bleue de la figure a) est repris par les deux lignes bleues sur les figures b à d. L'unité V/ESH signifie potentiel par rapport à une Electrode Standard à Hydrogène. Dans le cas de l'or (b), on note que le domaine de stabilité de l'eau est intégralement contenu dans le domaine de stabilité de l'or sous forme métal. Cela signifie qu'il n'est pas possible de dissoudre, par oxydation en ions Au^{3+} , l'or métal dans l'eau. Dans le cas de l'argent (c), on note que dans un milieu aqueux avec un pH compris entre 5 et 7 (pH typique d'une eau laissée à l'air), l'espèce stable est l'argent métal $\text{Ag}(0)$ pour les potentiels faibles, et l'argent ionique Ag^+ pour les potentiels élevés. Dans le cas du tungstène, la forme métal $\text{W}(0)$ n'est pas stable en milieu aqueux. A pH faible (<5), c'est un oxyde solide qui prédomine, alors qu'à pH plus élevé ($\text{pH} > 7$), c'est un oxyde aqueux.

Le dernier cas concerne la pointe STM en tungstène. D'un point de vue purement électrochimique, le tungstène n'est jamais stable dans l'eau (fig 4.3.d). Il s'oxyde donc toujours, mais d'autant plus vite que le potentiel appliqué (positif) est élevé. Par contre, l'avantage du tungstène est qu'à pH légèrement acide, sa forme oxydée stable est un oxyde de tungstène (VI) solide WO_3 . Autrement dit, la pointe va certes s'oxyder, mais elle ne va pas se dissoudre. De plus, cette couche étant imperméable à l'eau, il va suffire d'une couche de quelques nm d'épaisseur pour protéger le tungstène métal présent en profondeur (passivation) [26]. On peut donc utiliser une pointe en tungstène sans risque de déposer de la matière de la pointe sur la surface.

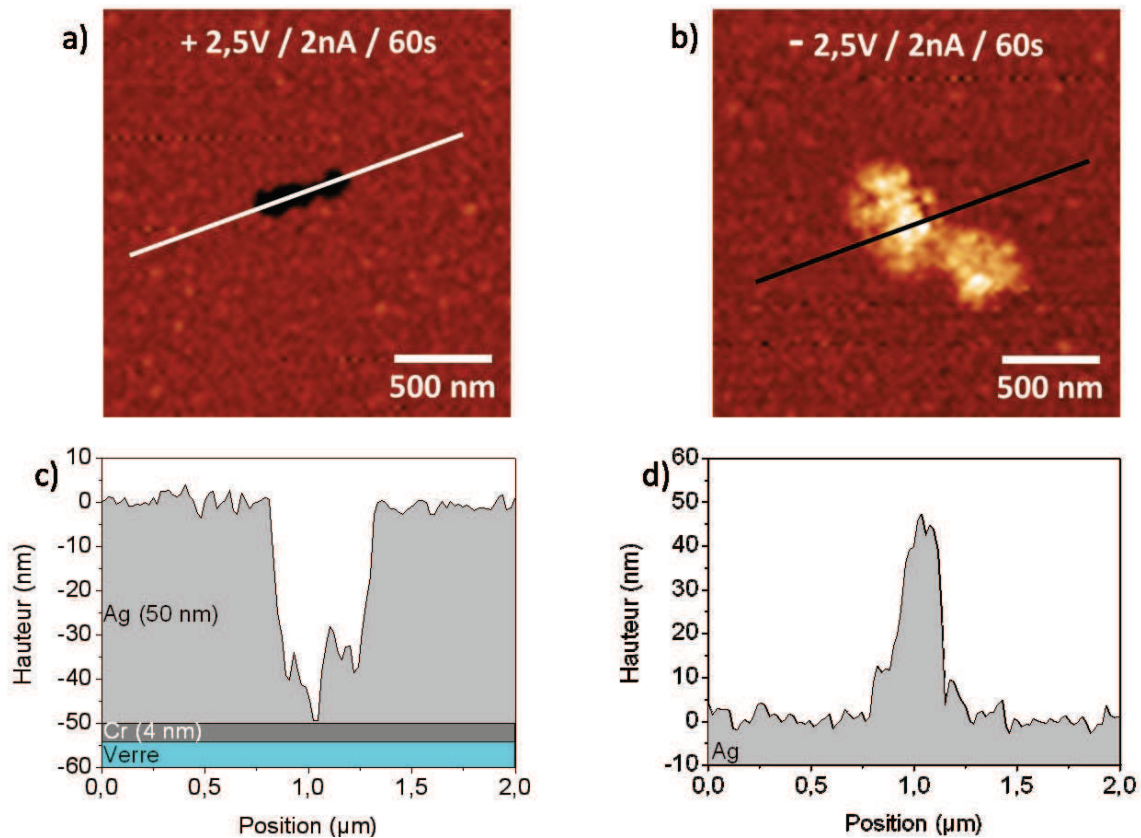


Fig 4.4 : Modification de la surface du film d'argent induite par une pointe STM en argent. On garde la pointe STM en argent statique pendant 1 minute au-dessus de la surface, alors qu'un potentiel positif de +2,5 V (a,c) ou négatif de -2,5 V (b,d) est appliquée sur l'échantillon. On image ensuite la surface du film d'argent à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) en mode contact intermittent (ou tapping). Les images (a) et (b) sont les images AFM de topographie ainsi obtenues. Les courbes (c) et (d) sont les profils correspondants. (a) Lorsqu'une tension positive est appliquée sur le film d'argent, on dissout localement le film sous la pointe STM, ce qui provoque la formation d'un trou. (c) On constate que tout l'argent du film est consommé puisque le fond du trou atteint la couche d'accroche en chrome. L'image présentée ici a été obtenue alors qu'une pointe STM en argent avait été utilisée mais ce résultat se généralise quel que soit le matériau de la pointe STM (argent, tungstène, or, platine-iridium). (b) Lorsqu'une tension négative est appliquée sur le film d'argent, la pointe STM en argent se dissout. (d) Ses atomes viennent ensuite se déposer sur la surface, formant un îlot d'argent de plusieurs dizaines de nanomètres de hauteur. Contrairement au cas précédent, ce comportement est spécifique aux pointes STM en argent.

4.III) Excitation des plasmons de surface de l'argent par STM.

Dans cette section, je vais présenter les résultats obtenus lors de l'excitation de plasmons de surface d'un film d'argent de 50 nm d'épaisseur à l'aide d'une pointe STM. A l'exception des résultats sur l'influence de la nature de la pointe STM (4.III.D), et pour les raisons invoquées précédemment, tous les résultats présentés dans les parties 4.III.A à 4.III.C ont été obtenus avec une pointe STM en tungstène et une tension appliquée sur l'échantillon de -3 V. La pointe STM est gardée statique au-dessus du film d'argent, avec un courant de consigne de 1 nA. Le courant mesuré étant de 25 nA, le STM fonctionne donc en régime oscillant périodique.

4.III.A) Nature des plasmons excités par STM.

Le film d'argent a une épaisseur de 50 nm et est déposé sur une lamelle de verre. Les plasmons de surface excités par STM à l'interface air/argent vont donc pouvoir se coupler en photons émis dans le verre et être collectés à l'aide d'un objectif à immersion dans l'huile à grande ouverture numérique (O.N. = 1,45).

La distribution spatiale (plan réel) de la lumière ainsi collectée est présentée en figure 4.5. On constate que cette distribution spatiale présente une symétrie de révolution autour de la position de la pointe. Cette symétrie était attendue de par la symétrie du notre système. En effet, la surface du film d'argent étant homogène, et la pointe STM présentant une symétrie de révolution, aucune direction n'est privilégiée. On peut de plus vérifier que la décroissance de l'intensité avec la distance à la pointe suit bien la décroissance attendue pour des plasmons de surface propagatifs. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, dans le cas d'un système 1D, l'intensité des plasmons de surface décroît exponentiellement avec la distance. Dans notre cas, l'excitation étant ponctuelle et à symétrie de révolution, il faut ajouter une seconde décroissance, en $1/R$, afin d'inclure le fait que l'énergie se répartit sur un cercle de plus en plus grand à mesure que l'on s'éloigne de la pointe.

Au final, on s'attend donc à ce que l'intensité des plasmons de surface propagatifs suive la relation :

$$I(R) = I_0 \times \frac{\exp\left(-\frac{R}{L_{SPP}}\right)}{R} \quad (4.A)$$

Où R est la distance à la pointe, L_{SPP} la longueur de propagation des plasmons dans une géométrie 1D, $I(R)$ l'intensité des plasmons à la distance R de la pointe, et I_0 une constante de normalisation. Ces notations sont valables pour l'ensemble de ce chapitre.

Cette décroissance théorique (courbes vertes des figs 4.5.c et d) reproduit bien le comportement observé expérimentalement (courbes bleues) à grande distance ($> 1 \mu\text{m}$) de la pointe STM.

On note cependant qu'à moins de 1 micromètre de la pointe, le modèle ne suit plus la courbe expérimentale (fig 4.5.d). On peut expliquer cette divergence par deux effets. Le premier est que la formule (4.A) est une approximation de la réalité valable loin (quelques λ) de la source. Le second est qu'au niveau de la pointe STM, la lumière collectée provient à la fois des plasmons de surface propagatifs et du mode de gap plasmon situé sous la pointe STM [16], [17], [27]. Et l'intensité relative entre ces deux termes va dépendre de la géométrie et du matériau dont est composé la pointe STM [28, Ch. 4].

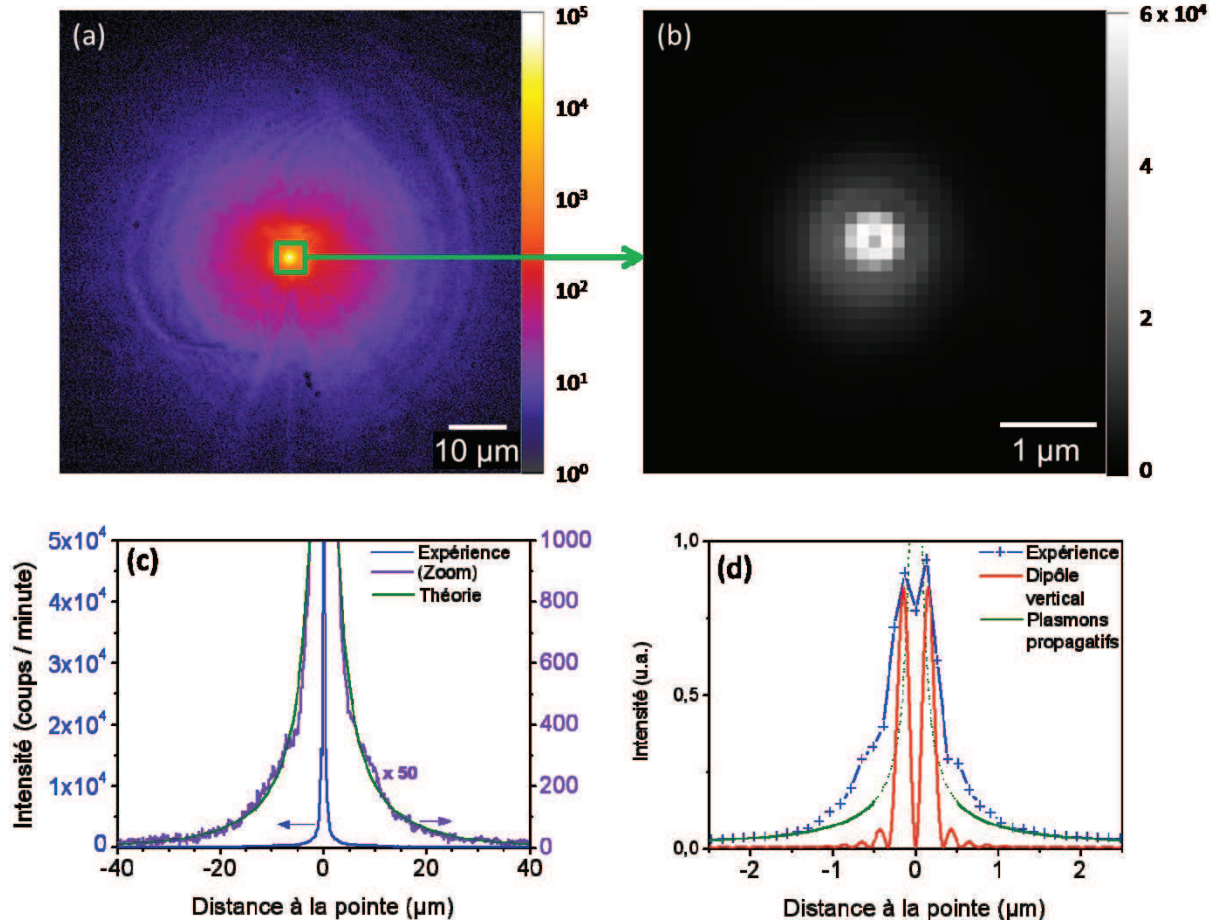


Fig 4.5 : Distribution spatiale de la lumière émise au niveau de l'échantillon dans le cas de l'excitation de plasmons de surface sur un film d'argent de 50 nm d'épaisseur avec une pointe STM en tungstène (tension de -3,0 V sur l'échantillon, consigne de 1 nA, acquisition 5 minutes). (a) Image en fausses couleurs et en échelle logarithmique et (c) profil correspondant. La pointe est située au centre du carré vert. On note l'émission de lumière jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres de la pointe STM, associée aux pertes radiatives des plasmons de surface propagatifs. (b) Zoom sur la position de la pointe et (d) profil correspondant (courbe bleue). Sur la figure (d) sont aussi tracées la fonction d'étalement du point pour un dipôle vertical calculée pour notre microscope (courbe rouge, formule 4.B), et la contribution des plasmons de surface propagatifs calculée à partir de la formule 4.A (courbe verte, avec $L_{spp} = 20 \mu\text{m}$). On note l'existence d'un minimum local d'émission à la position de la pointe. Ce minimum local est associé à l'existence d'un mode de gap plasmon, assimilable à un dipôle vertical, sous la pointe STM.

On peut aussi remarquer qu'au niveau de la position de la pointe STM, on a un minimum local d'intensité (fig 4.5.b). On peut expliquer ce minimum simplement, en considérant la symétrie de révolution du système. Ainsi, si on s'intéresse à l'orientation du champ électrique de la lumière émise sous la pointe lorsqu'elle atteint la caméra (fig 4.6), seule sa composante parallèle à l'axe optique peut ne pas être nulle. En effet, en raison de la symétrie, les composantes orthogonales à l'axe optique vont s'annuler deux à deux lors de la focalisation sur la caméra. Or, la lumière se propageant selon un angle très faible par rapport à l'axe optique (conditions de Gauss), cette composante parallèle à l'axe optique est très faible. On a donc bien un minimum d'intensité.

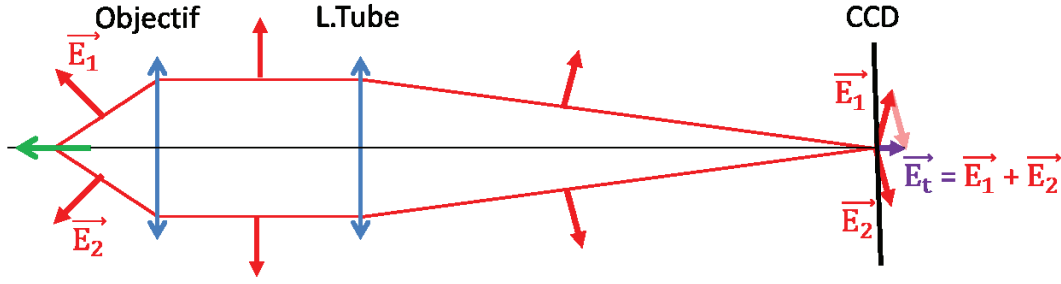


Fig 4.6 : Evolution de l'orientation du champ électrique E (flèches rouges) émis par un dipôle vertical (flèche verte) au cours de son trajet dans le microscope. Au niveau du détecteur (CCD), la symétrie de révolution du système fait que seule la composante du champ parallèle à l'axe optique n'est pas nulle (flèche violette). L'amplitude de ce champ est alors faible, ce qui explique que l'on détecte un minimum d'intensité sous la pointe STM.

On peut estimer la largeur de ce minimum en considérant la fonction d'étalement du point (ou PSF pour Point Spread Function en anglais) d'un dipôle vertical situé sous la pointe STM selon la formule donnée dans l'ouvrage de Novotny [29, Ch. 4]:

$$|E(R)|^2 = E_0^2 \cdot \left(2 \frac{J_2(2\pi\tilde{R})}{2\pi\tilde{R}} \right)^2 \text{ avec } \tilde{R} = \frac{ON \cdot R}{\lambda} \quad (4.B)$$

Dans cette formule, E est le champ électrique au niveau de la caméra, R représente la distance au dipôle, en l'occurrence la distance à la pointe STM, ON est l'ouverture numérique de l'objectif (ON = 1,45), λ est la longueur d'onde et J_2 est la fonction de Bessel d'ordre 2. Pour $x \rightarrow 0$, le rapport $J_2(x)/x$ tend lui aussi vers 0, donc juste sous la pointe, en $R=0$, on retrouve bien que l'intensité doit être nulle sous la pointe STM. En traçant cette fonction d'étalement du point d'un dipôle vertical pour notre microscope (courbe rouge de la figure 4.5.d), et on peut constater qu'elle reproduit bien la largeur du minimum observé expérimentalement.

D'un point de vue expérimental, la présence de ce minimum confirme que les pointes STM en tungstène que nous fabriquons (cf Annexe A) sont effectivement suffisamment symétriques pour ne pas induire de direction d'émission privilégiée des plasmons, ce qui sera utile pour l'étude du comportement des nanofils d'or au chapitre 5.

4.III.B) Longueur de propagation.

Nous nous intéressons maintenant à la longueur de propagation des plasmons de surface sur le film d'argent. Comme nous l'avons indiqué, la formule (4.A) associe deux décroissances : la décroissance exponentielle des plasmons, et la décroissance en $1/R$ liée à la géométrie de l'excitation. Elle est donc difficile à ajuster précisément. Il est cependant possible de la transformer pour se ramener à un fit linéaire (formule 4.C), beaucoup plus simple à mettre en œuvre.

$$I(R) = I_0 \times \frac{\exp\left(-\frac{R}{L_{SPP}}\right)}{R} \quad (4.A')$$

$$\ln(R \times I(R)) = \ln(I_0) - \frac{R}{L_{SPP}} \quad (4.C)$$

Ainsi, si on trace la fonction $\ln(R \cdot I(R))$ en fonction de la distance R à la pointe (fig 4.7.a), on obtient une droite dont la pente est directement égale à l'inverse de la longueur de propagation. En réalisant cet ajustement linéaire sur un grand nombre d'expérience, on obtient une longueur de propagation moyenne égale à $18,4 \pm 3,8 \mu\text{m}$ (fig 4.7.b).

Cette longueur de propagation expérimentale correspond à la longueur de propagation attendue pour un film mince d'argent déposé sur verre (chap 1, fig 1.6.b). En effet, comme nous le verrons par la suite (fig 4.9.a), le spectre de la lumière émise avec une pointe STM en tungstène présente un maximum autour de 650 nm , et à cette longueur d'onde la longueur de propagation théorique sur film de 50 nm d'épaisseur est de 25 à $30 \mu\text{m}$.

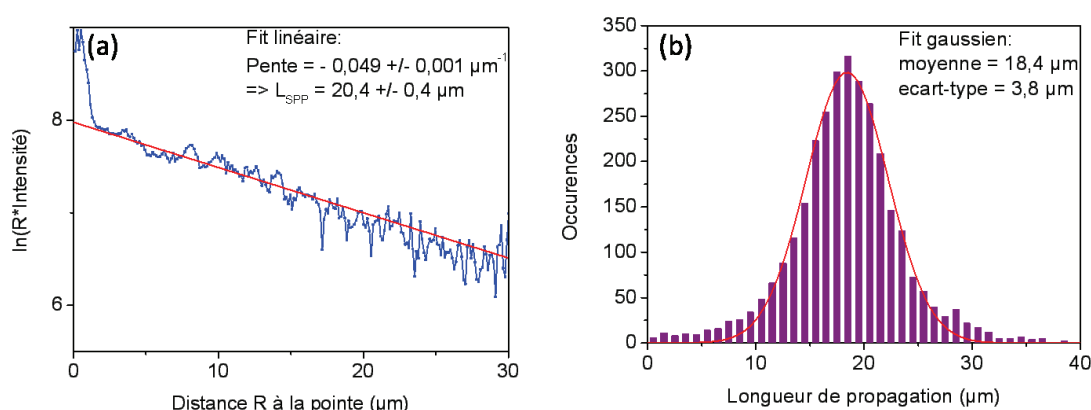


Fig 4.7 : (a) Ajustement linéaire de la fonction $\ln(R \times I(R))$ réalisée de manière automatique à l'aide d'une routine ImageJ. On obtient une droite dont la pente est l'inverse de la longueur de propagation des plasmons de surface propagatifs. Comme précédemment, on retrouve que le modèle diffère de l'expérience pour les distances à la pointe inférieure au micromètre, du fait de la contribution du mode plasmonique de gap. (b) Distribution des longueurs de propagation obtenues pour une série d'expériences, toutes réalisées avec une pointe STM en tungstène sur un film d'argent, et une tension de -3 V appliquée sur l'échantillon. Le fit gaussien de ces valeurs donne une longueur de propagation légèrement inférieure à $20 \mu\text{m}$.

4.III.C) Plan de Fourier.

Un moyen de confirmer que nous excitons bien des plasmons de surface propagatifs est de mesurer l'angle d'émission de la lumière émise. Pour ce faire, il suffit de rajouter une lentille bien placée sur le parcours optique de la lumière afin d'imager le plan de Fourier (cf Chap 2.II.D). Un plan de Fourier typique est présenté en figure 4.8.a. Il consiste principalement en un anneau très fin de quelques pixels de largeur.

Le fait que l'on obtienne un anneau signifie que, quelle que soit la direction de propagation considérée, la lumière est émise avec le même angle par rapport à la normale, et avec la même intensité. Cela reflète encore une fois l'émission isotrope des plasmons de surface, liée à la symétrie de révolution du système. La position de l'anneau correspond à une valeur du vecteur d'onde $k_{//} = 1,030 \pm 0,005 k_0$ (avec k_0 le vecteur d'onde d'un photon dans l'air, et $k_{//}$ la composante dans le plan de l'échantillon du vecteur d'onde de la lumière émise). Cette valeur de $k_{//}$ est de plus directement

égale à la partie réelle du vecteur d'onde des plasmons de surface se propageant à l'interface air/argent. On trouve donc un vecteur d'onde $k_{SPP, \text{air/Ag}} = 1,030 \pm 0,005 k_0$, ce qui est compatible avec la valeur théorique attendue pour un film mince de 50 nm qui est de $1,027 k_0$ à 650 nm.

A partir de la largeur de l'anneau, il est en principe possible de remonter à la longueur de propagation des plasmons de surface. En effet, le plan de Fourier étant simplement la transformée de Fourier de l'espace réel, la largeur de l'anneau est inversement proportionnel à la longueur de propagation. On peut alors montrer [30] que $L_{SPP} = 1/(FWHM \cdot k_0)$. Dans notre cas, la largeur à mi-hauteur des fits lorentziens est de 0,05 (fig 4.8.b), ce qui donnerait une longueur de propagation de $2,1 \mu\text{m}$, soit près de 10 fois plus faible que la valeur déterminée à partir de la distribution spatiale des plasmons.

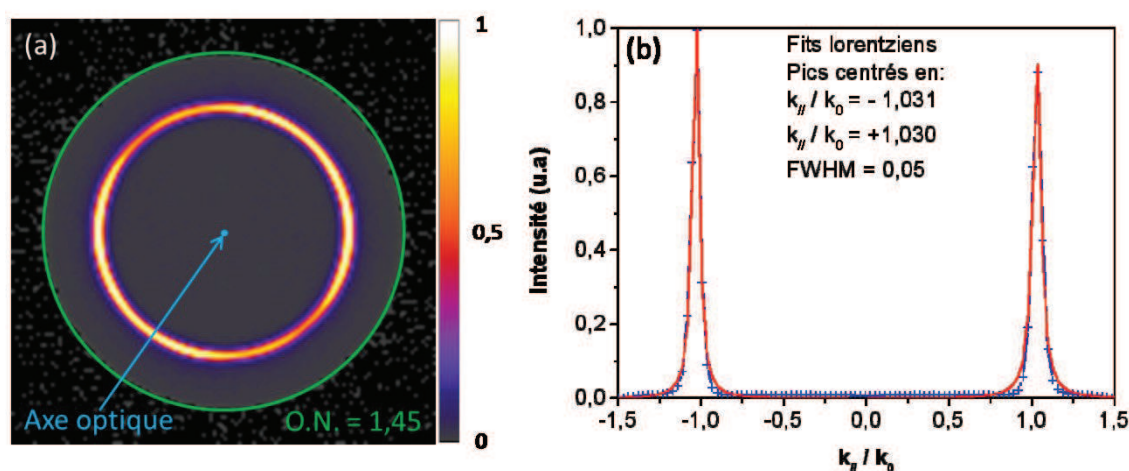


Fig 4.8 : (a) Plan de Fourier obtenu avec une pointe STM en tungstène sur un film d'argent de 50 nm d'épaisseur (tension de -3 V, consigne à 1 nA, temps d'acquisition 2 minutes). On obtient un anneau dont l'intensité est constante le long de l'anneau. Le cercle vert représente l'angle maximal que peut collecter notre objectif d'ouverture numérique 1,45 (ce qui correspond à un angle maximal d'environ 72°). Le point bleu au centre de l'image correspond à la position de l'axe optique, donc à la lumière émise selon la normale à la surface de l'échantillon. (b) Profil correspondant. L'anneau est approché par une fonction Lorentzienne centrée en $k_{//} = 1,03 k_0$, et de largeur à mi-hauteur 0,05. En dehors de cet anneau, on ne collecte que très peu de lumière (intensité $\sim 1\% I_{max}$).

La différence est facilement explicable si on considère le fait que, comme nous le verrons dans la prochaine section, l'excitation de plasmons de surface par STM est spectralement très large bande. Or, à chaque longueur d'onde correspond un angle d'émission bien particulier. Ainsi, l'anneau correspondant à la lumière émise à 900 nm est centré sur $k_{//} = 1,010 k_0$, et celui à 550 nm est centré sur $k_{//} = 1,042 k_0$. Ainsi, même si chacun de ces anneaux était infiniment fin (ce qui n'est pas le cas, même en théorie), on observerait un anneau épais ayant une largeur à mi-hauteur supérieure à 0,032. La largeur de l'anneau mesurée sur nos images est donc en grande partie due au caractère polychromatique des plasmons de surface.

Si maintenant on considère le plan de Fourier obtenu en ajoutant un filtre en longueur d'onde dans le microscope, donc en supprimant l'élargissement de l'anneau lié à la polychromaticité des plasmons, on se heurte au problème de la résolution de notre plan de Fourier. En effet, si on

considère une longueur de propagation de 20 μm à 650 nm, la relation $L_{\text{SPP}} = 1/(\text{FWHM} \cdot k_0)$ donnerait une largeur à mi-hauteur « théorique » de 0,005. Or, même dans sa version améliorée (cf Chap 2.III.D), la largeur d'un pixel de notre caméra correspond aussi à une valeur de 0,005. On est donc incapable de mesurer avec précision la largeur à mi-hauteur d'un anneau monochromatique. Il résulte de ce constat que la mesure de la longueur de propagation des plasmons de surface excités par STM à partir du plan de Fourier et avec notre montage expérimental n'est pas fiable. La seule information que l'on peut obtenir de cette imagerie du plan de Fourier est donc la distribution angulaire de la lumière émise.

4.III.D) Spectres en longueur d'onde.

Le dernier point étudié est la distribution en longueur d'onde des plasmons de surface excités. Il s'agit de vérifier s'il est effectivement possible d'exciter des plasmons de surface plus énergétiques sur l'argent afin de pouvoir les coupler à une plus large gamme de molécules fluorescentes. Les résultats obtenus pour une pointe STM en tungstène (a) et en argent (b) sur des films d'or (courbes oranges) et d'argent (courbes vertes) de 50 nm d'épaisseur sont présentés en figure 4.9.

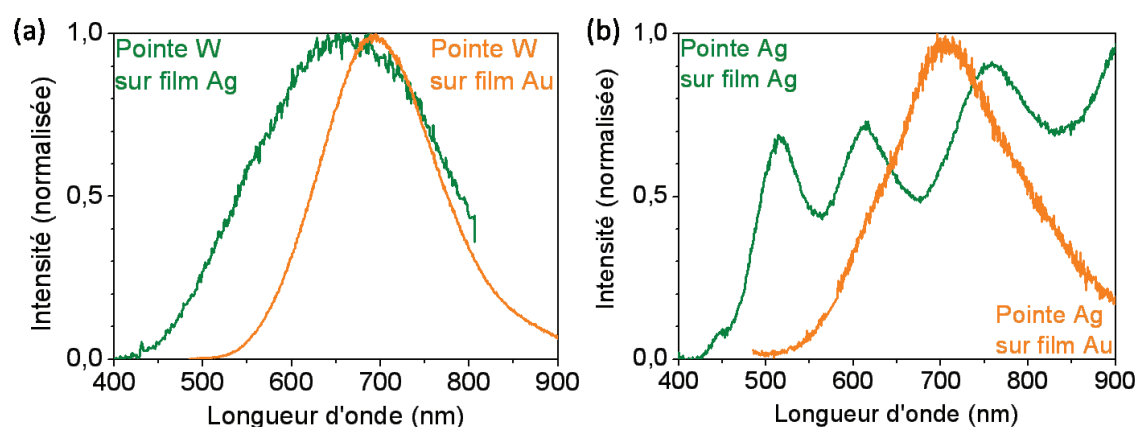


Fig 4.9 : (a) Distribution en longueur d'onde typique des plasmons de surface excités à l'aide d'une pointe STM en tungstène sur un film d'or (courbe orange) et sur un film d'argent (courbe verte). (b) Exemple de distribution en longueur d'onde lors de l'utilisation d'une pointe STM en argent. Les courbes présentées sont corrigées par la transmission instrumentale. Pour l'excitation des plasmons sur film d'or, une tension de +2,5 V est appliquée sur l'échantillon (consigne 1 nA), et sur film d'argent, une tension de -3 V est appliquée (consigne 1 nA). N.B : On obtiendrait les mêmes résultats avec une tension de +3 V appliquée sur le film d'or au lieu de +2,5 V. On choisit d'utiliser 2,5 V car, expérimentalement, on obtient les mêmes caractéristiques spectrales et la même intensité lumineuse tout limitant l'oxydation de la pointe STM.

Dans les 4 cas présentés ici (pointe en tungstène ou en argent sur un film d'or ou d'argent), les spectres ont une distribution en longueur d'onde des plasmons excités très large bande couvrant tout le domaine du visible et une partie du proche infrarouge. On remarque toutefois que dans le cas d'une pointe STM en argent sur un film d'argent (fig 4.9.b, courbe verte), le spectre est structuré, avec plusieurs maxima locaux, alors qu'il ne présente qu'un seul maximum dans les autres cas (fig

4.9.a et 4.9.b courbe orange). La position et le nombre de ces maxima ne sont pas fixes et fluctuent au cours du temps. Ainsi, en figure 4.10 sont présentés 3 spectres enregistrés avec la même pointe en argent sur film d'argent à une minute d'intervalle. Cette variabilité vient du fait que l'extrémité de la pointe STM en argent est une structure plasmonique résonnante dans le visible, contrairement à la pointe en tungstène. Or, la position en énergie de cette résonance dépend de la géométrie de la pointe [31], et de celle de la surface. Et comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, à cause de la présence d'eau, il n'est pas possible d'utiliser le système pointe en argent sur film d'argent à l'air sans dissoudre la pointe pour redéposer ses atomes sur la surface. On est donc en présence d'une structure résonnante dont la géométrie évolue constamment au cours du temps. Il n'est donc pas étonnant que la position des résonnances change elle aussi. Cette variabilité du spectre est néanmoins une illustration de la rapidité avec laquelle la pointe STM se modifie sous l'effet des réactions électrochimiques.

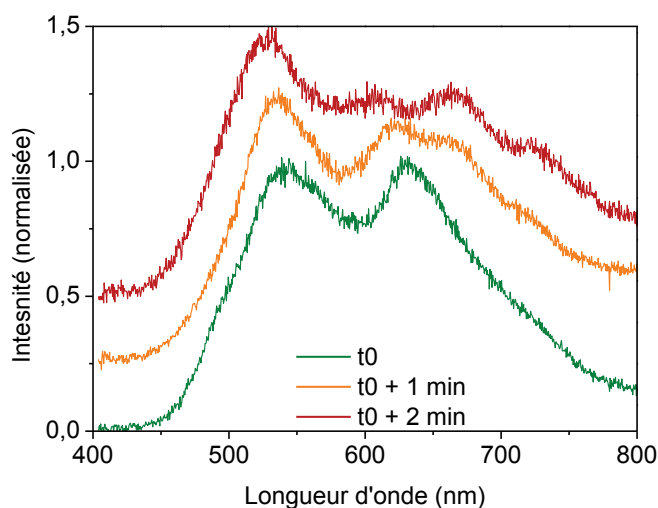


Fig 4.10 : Evolution au cours du temps de la distribution en longueur d'onde des plasmons excités par une pointe STM en argent sur un film d'argent (tension de -3V sur l'échantillon, consigne à 1 nA, acquisition 1 minute). On note une variation lente de la position des maxima au cours du temps, que nous associons à une modification de la géométrie de la pointe. Les courbes ont été décalées selon l'axe des intensités pour faciliter la lecture.

Enfin, quelle que soit la pointe STM utilisée, on observe bien que les plasmons de surface excités par STM sur un film d'argent atteignent des longueurs d'onde plus courtes, donc des énergies plus élevées, que ceux excités sur un film d'or. Avec une pointe en tungstène, le gain reste plutôt faible avec un décalage vers le bleu de 700 nm à 650 nm soit environ 0,15 eV. Il est bien plus élevé avec une pointe en argent, puisque dans ce cas le décalage vers le bleu passe de 700 à 500 - 550 nm soit environ 0,5 à 0,7 eV.

4.IV) Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons discuté de l'excitation par STM de plasmons de surface sur un film d'argent. Nous avons montré que l'utilisation de l'argent avec un STM à l'air nécessite certaines précautions comme de travailler sous atmosphère sèche d'azote afin de limiter les problèmes liés à l'oxydation par le soufre et à l'électrochimie dans la couche d'eau adsorbée.

Les plasmons de surface propagatifs excités à l'aide de la pointe du microscope à effet tunnel sur un film d'argent de 50 nm d'épaisseur ont une longueur de propagation d'une vingtaine de micromètres, et une distribution en longueur d'onde large bande, couvrant la gamme 500 – 900 nm. Ils ont donc des caractéristiques intéressantes pour l'excitation à distance de molécules fluorescentes déposées sur la surface du film (cf chap 6).

Les variations observées dans les spectres en longueur d'onde des plasmons de surface émis sur un film d'argent illustrent le rôle du mode de gap plasmon sur le spectre des plasmons de surface excités par STM. Ainsi, lorsque l'on passe d'une pointe en tungstène, non plasmonique, à une pointe en argent, plasmonique, on voit apparaître des résonnances dans le spectre, ce qui signifie que les plasmons de surface propagatifs héritent des propriétés spectrales du mode de gap plasmon.

Ces plasmons de surface restent cependant moins énergétiques qu'espérés puisque même sur film d'argent, il est difficile d'exciter efficacement et **de manière reproductible** des plasmons de surface ayant une énergie supérieure à 2,3 V ($\sim \lambda_0 < 540$ nm). De plus, le caractère isotrope de l'excitation de plasmons par STM, visible dans les images du plan réel et du plan du Fourier, peut présenter une limitation à l'adressage d'une molécule ou d'un groupe de molécule en particulier. On peut donc se demander s'il n'est pas possible de contrôler la directivité de ces plasmons de surface excités par STM (cf chap 5).

Références :

- [1] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, décembre 1972.
- [2] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, pp. 5271–5283, août 1998.
- [3] Or, "<http://www.webelements.com/gold/compounds.html>."
- [4] Argent, "<http://www.webelements.com/silver/compounds.html>."
- [5] M. D. McMahon, R. Lopez, H. M. Meyer, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, "Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air," *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 7, pp. 915–921, Jun. 2005.
- [6] "Vulcanisation," *Wikipédia*.
- [7] S. García, "STM tip-induced local electrochemical dissolution of silver," *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1279–1285, Apr. 2003.
- [8] Tungstène, "<http://www.webelements.com/tungsten/compounds.html>."
- [9] Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, A. A. Ditts, J. S. Kim, S. H. Park, and M. H. Hong, "Features of passivation, oxidation and combustion of tungsten nanopowders by air," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 235–241, Nov. 2004.
- [10] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin, "Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175201, Apr. 2011.
- [11] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Electrical Excitation of Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 22, p. 226802, juin 2011.
- [12] K. Takeuchi, Y. Uehara, S. Ushioda, and S. Morita, "Prism-coupled light emission from a scanning tunneling microscope," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 9, no. 2, pp. 557–560, Mar. 1991.
- [13] T. Wang, "Excitation électrique de plasmons de surface avec un microscope à effet tunnel," Thèse, 2012.
- [14] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2012.
- [15] J.-Y. Laluet, A. Drezet, C. Genet, and T. W. Ebbesen, "Generation of surface plasmons at single subwavelength slits: from slit to ridge plasmon," *New J. Phys.*, vol. 10, no. 10, p. 105014, Oct. 2008.
- [16] J. Aizpurua, S. P. Apell, and R. Berndt, "Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 3, p. 2065, 2000.

Chapitre 5

Nanofil d'or sur film d'or :

Contrôle de la directivité des plasmons de surface propagatifs

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Chapitre 5 : Nanofil d'or sur film d'or : | 95 |
| Contrôle de la directivité des plasmons de surface propagatifs | |
| 5.I) Contexte et motivations. | 96 |
| 5.II) Synthèse et caractérisation des nanofils d'or. | 97 |
| 5.III) Excitation électrique locale du nanofil d'or par STM et directivité des plasmons de surface propagatifs sur le film d'or. | 100 |
| 5.III.A) Cas polychromatique, émission directive. | 100 |
| 5.III.B) Cas monochromatique, émission isotrope et structurée. | 102 |
| 5.IV) Le nanofil d'or, un résonateur Fabry-Pérot ? | 104 |
| 5.IV.A) Explication du modèle. | 104 |
| 5.IV.B) Les limites du modèle Fabry-Pérot. | 107 |
| 5.V) Modèle du réseau d'antennes linéaire continu. | 109 |
| 5.V.A) Explication du modèle. | 109 |
| 5.V.B) Résultats. | 110 |
| 5.V.C) Comment expliquer la directivité observée dans le cas polychromatique? | 113 |
| 5.VI) Conclusion. | 116 |

5.1) Contexte et motivations.

L'étude de nanofils d'or, structures plasmoniques à 1 dimension, est motivée par la perspective de réaliser des circuits plasmoniques pour l'optoélectronique. En effet, sur ces nanofils, les plasmons de surface sont capables de se propager sur quelques dizaines de micromètres voire plus [1], tout en étant confinés à des dimensions très sub-longueur d'onde dans les deux autres directions. Ce sont donc d'excellents candidats pour le transport des informations, avec des bandes passantes comparables à celle des guides optiques plus volumineux [2].

Jusqu'à présent, seuls des nanofils métalliques (en général en or ou en argent), réalisés soit par lithographie électronique [3]–[5], à surface rugueuse donc présentant des pertes importantes, ou par synthèse chimique [1], [4], [6], [7], dont le diamètre n'est pas facilement ajustable, ont été utilisés. Ici, nous proposons d'utiliser des nanofils synthétisés par voie électrochimique dans une matrice [8], [9]. Cette méthode permet d'obtenir des nanofils à surface lisse et de diamètre facilement ajustable et reproductible. Elle présente de plus l'avantage de permettre la synthèse de structures 1D hybrides comme des structures de type cœur-gaine couplant plasmons de surface, grâce à une gaine en or ou en argent, et excitons de par le cœur à base de molécules fluorescentes ou de quantum dots.

La plupart des études sur les nanofils métalliques ont été réalisées par excitation optique en champ lointain [1], [3]–[7], [10]–[12]. L'excitation des plasmons de surface au sein du nanofil est alors rendu possible soit grâce au phénomène de diffusion aux extrémités du nanofil, soit par couplage direct entre les photons du substrat en verre et les plasmons du nanofil (configuration de Kretschmann) sur toute la longueur du nanofil. Ces différentes études ont permis de démontrer la possibilité pour les plasmons de surface de se propager le long de nanofils métalliques déposés sur verre [1], [3]. Elles ont aussi mis en évidence l'existence de modes résonants de type Fabry-Pérot au sein de ces nanofils métalliques [4]–[7], [10]–[12]. Parmi les rares études réalisées par excitation locale, on peut citer les travaux de Vesseur et al. [13] qui ont utilisé la cathodoluminescence pour imager les modes résonants de type Fabry-Pérot de nanobatonnets d'or lithographiés, ainsi que les travaux de Bharadwaj et al. [14] qui ont utilisé le STM pour exciter des plasmons de surface propagatifs au sein de nanofils d'or déposés sur ITO.

De plus, toutes ces études ont été réalisées avec des nanofils déposés sur des substrats non-plasmoniques (verre, quartz ou ITO). Ici, nous allons nous intéresser à des nanofils d'or déposés sur un film d'or. Au départ, le choix de ce système a été dicté par des considérations expérimentales, l'adhésion des nanofils déposés sur ITO étant trop faible pour permettre d'imager les nanofils à l'aide du STM sans les déplacer. Ce choix c'est cependant révélé particulièrement intéressant car il a permis de mettre en évidence un couplage entre les modes du nanofil d'or et le film d'or. Ces nouveaux modes plasmoniques excités par STM présentent des propriétés de propagation et des propriétés spectrales qui ne correspondent ni à ce qui était attendu d'après les résultats sur les nanofils d'or sur ITO et dans le cadre d'un modèle de Fabry-Pérot, ni à ce qui a été observé pour un film d'or seul.

Dans ce chapitre, nous étudierons des nanofils d'or de 100 nm de diamètre déposé sur un film d'or. Nous montrerons qu'en positionnant la pointe STM au-dessus du nanofil d'or, il est possible d'exciter des plasmons sur le film d'or de manière directionnelle. Puis, nous montrerons que, bien que le spectre de la lumière émise par les plasmons diffusés à l'extrémité du nanofil présente des maxima et des minima d'intensité, le modèle du Fabry Pérot n'est pas capable d'expliquer nombre

de résultats expérimentaux. Ainsi, ce modèle du Fabry Péroth ne permet pas de retrouver les variations observées dans le plan réel et dans les spectres lorsque l'on déplace la pointe STM le long du nanofil, ni l'existence de résonances différentes de part et d'autre du nanofil. Finalement, nous décrivons d'un second modèle développé au cours de ma thèse, qui considère le nanofil comme un ensemble de dipôles et qui permet de rendre compte des différentes observations expérimentales.

5.II) Synthèse et caractérisation des nanofils d'or.

Les nanofils d'or que nous avons utilisés ont été synthétisés dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Jean-Luc Duvail à l'Institut des Matériaux de Nantes, la synthèse ayant été réalisée par Alexandre Garreau.

Il existe une grande variété de méthodes pour synthétiser des nanofils d'or [3], [8], [15], [16]. On peut néanmoins les regrouper en 3 grandes familles ayant chacune des avantages et des inconvénients (fig. 5.1) [17].

La première méthode est la fabrication des nanofils par lithographie électronique [3]–[5]. Les principaux avantages de cette méthode sont la possibilité de contrôler précisément la position et les dimensions des nanofils synthétisés. Cependant, les nanofils obtenus par cette méthode ont une surface rugueuse et ne sont pas cristallins, ce qui réduit la longueur de propagation des plasmons de surface. De plus, il est difficile, et surtout très long, de réaliser un grand nombre de nanofils, chaque nanofil devant être réalisé individuellement et point par point. Enfin, la méthode de fabrication utilisée (lift-off ou gravure isotrope) impose des structures à bord droits.

La seconde famille de méthodes utilisables pour synthétiser des nanofils regroupe les méthodes de synthèse chimique en solution [1], [4], [6], [7] (aussi appelée « soft-template methods »). Dans ce cas, un précurseur ionique contenant des ions or Au^{3+} est mis en présence d'un agent réducteur et de surfactants [15], [16]. Une fois la réaction de réduction de l'or ionique en or métal initiée et quelques nanoparticules d'or formées, les surfactants vont se fixer à la surface de ces nanoparticules et orienter la croissance du nanofil selon certains axes cristallographiques. Les nanofils obtenus par cette méthode sont monocristallins, donc parfaitement lisses ce qui est bénéfique pour la propagation des plasmons de surface. Cependant, ils présentent une dispersion en diamètre, ce qui peut être gênant pour comparer les résultats obtenus d'un nanofil individuel à l'autre. Enfin, il n'est pas aisé de modifier le diamètre moyen car cela signifie modifier le précurseur, l'agent réducteur ou le surfactant. De plus, dans l'optique d'une excitation des plasmons de surface du nanofil par STM, la possible présence de surfactants à la surface de ces nanofils après dépôt est problématique car ces surfactants peuvent dégrader la conductivité électrique du nanofil et donc rendre le nanofil « moins visible » par le STM. Il existe toutefois des méthodes pour limiter ce problème comme un traitement UV-ozone ou plasma qui va détruire les composés organiques [18, Ch. 3].

La dernière famille regroupe les méthodes de synthèse par voie électrochimique en matrice (aussi appelées « hard-template methods »). Comme pour la famille précédente, cette synthèse s'effectue à partir d'un précurseur ionique contenant des ions or Au^{3+} . Mais cette fois, la réduction de ces ions en or métal est réalisée par voie électrochimique, à l'intérieur d'une matrice solide

présentant des pores cylindriques [8]. En fin de synthèse, cette matrice est dissoute pour libérer les nanofils en solution. Comme pour les nanofils obtenus par synthèse chimique en solution, les nanofils obtenus sont cristallins (monocristallins pour les petits diamètres, polycristallins pour les plus gros diamètres), et peu rugueux ce qui permet d'obtenir des longueurs de propagation correctes pour les plasmons de surface, et il n'est pas possible de contrôler leur position lors du dépôt. Cependant, les nanofils obtenus par croissance électrochimique en matrice présentent l'avantage d'avoir tous un diamètre comparable et il est aisé de modifier leur diamètre en modifiant la taille des pores de la matrice.

| Lithographie électronique | Synthèse chimique en solution | Synthèse électrochimique en matrice |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Non cristallin | Mono cristallin | Mono ou Poly cristallin |
| Surface rugueuse Non contaminée | Surface lisse Contamination par le surfactant | Surface lisse Non contaminée |
| Fabrication des nanofils 1 par 1 | >10 ⁹ nanofils par synthèse | >10 ⁹ nanofil par synthèse |
| Faible dispersion en taille | Dispersion en diamètre | Faible dispersion en diamètre |
| Contrôle de la position | Position aléatoire | Position aléatoire |
| Contrôle des dimensions latérales. Les bords des nanofils sont obligatoirement verticaux | La géométrie et le diamètre dépendent des composés chimiques utilisés | La forme dépend du matériau de la matrice Le diamètre dépend de la taille des pores (contrôlable) |

Fig 5.1 : Avantages (vert) et inconvénients (orange et rouge) des méthodes de synthèse de nanofils d'or les plus courantes. Les nanofils synthétisés par lithographie électronique sont trop rugueux pour permettre une propagation des plasmons de surface sur de grandes distances. Ceux synthétisés par voie chimique en solution présentent un risque de contamination de leur surface non souhaitable dans le cas d'une excitation par STM, et il n'est pas possible de jouer facilement sur leur diamètre (changer les réactifs). Seuls les nanofils d'or synthétisés par voie électrochimique en matrice n'ont pas d'inconvénients majeurs.

Pour notre étude, nous avons donc retenu une synthèse par voie électrochimique en matrice [8]. Le principe général de cette méthode est illustré en figure 5.2. On utilise comme précurseur l'acide chloraurique (HAuCl₄) et une matrice d'alumine (ou AAO ou Anodized Aluminium Oxyde) dont le diamètre des pores peut être ajusté dans la gamme 30 – 200 nm. Dans notre cas, le film d'or servant d'électrode de travail pour la croissance électrochimique est suffisamment épais pour être rigide (épaisseur 0,8 – 1 µm), ce qui a pour conséquence qu'une fois la matrice d'alumine dissoute (étape 4), on obtient un « film » d'or composé d'un arrangement hexagonal de nanofils d'or verticaux. Cette configuration présente l'avantage de permettre la conservation des nanofils plusieurs mois en solution aqueuse sans risque d'agrégation irréversible. Lorsque l'on veut réaliser un dépôt, il suffit de placer le film dans un bain à ultrasons, ce qui va casser certains de ces nanofils, et donc les libérer en solution. On dépose alors une goutte (~20 µL) de la solution aqueuse sur la surface et on attend que celle-ci s'évapore. Les nanofils ainsi déposés ont une longueur pouvant atteindre 10 µm (fig. 5.3).

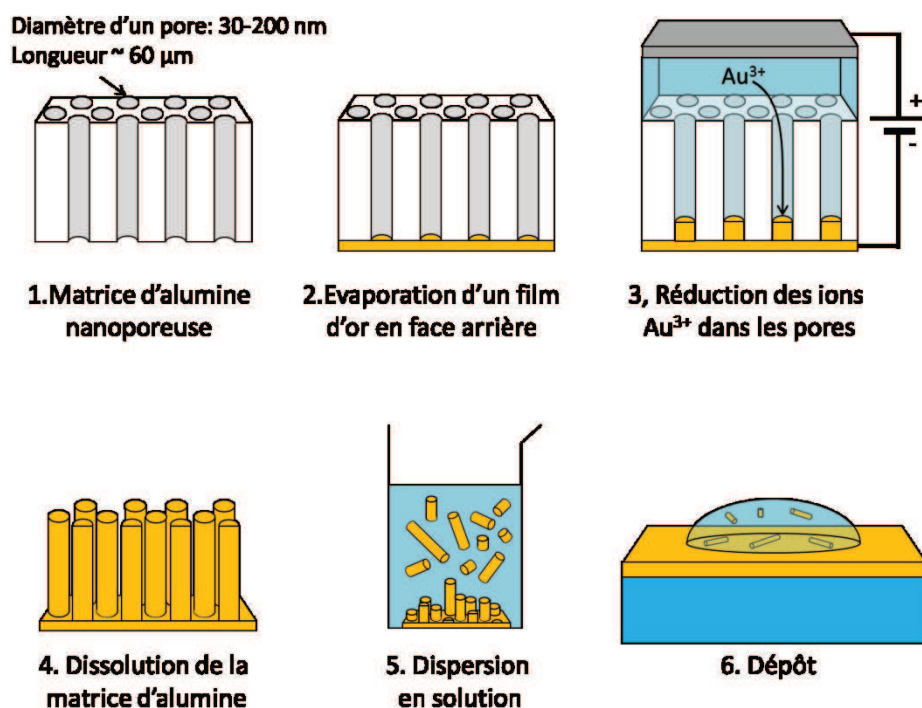


Fig 5.2 : Principe de la synthèse des nanofils d'or par voie électrochimique en matrice d'alumine nanoporeuse. (1) Un film d'aluminium est oxydé de manière à obtenir une matrice d'alumine présentant un réseau hexagonal de pores la traversant de part en part et ayant un diamètre bien défini. (2) Puis un film d'or de 1 µm d'épaisseur est déposé en face arrière afin de servir d'électrode de travail lors du (3) dépôt électrochimique d'or par réduction d'une solution d'acide chloraurique. (4) La matrice d'alumine est ensuite dissoute dans une solution d'acide phosphorique et on obtient un film d'or recouvert de nanofils verticaux. Dans cette configuration, les nanofils peuvent être conservés plusieurs mois. (5) On soumet ensuite ce film à un bain d'ultrasons pendant quelques secondes, ce qui provoque la rupture des nanofils et leur libération en solution (eau déionisée). (6) Les échantillons que nous utilisons sont obtenus en déposant une goutte de cette solution de nanofils sur la surface.

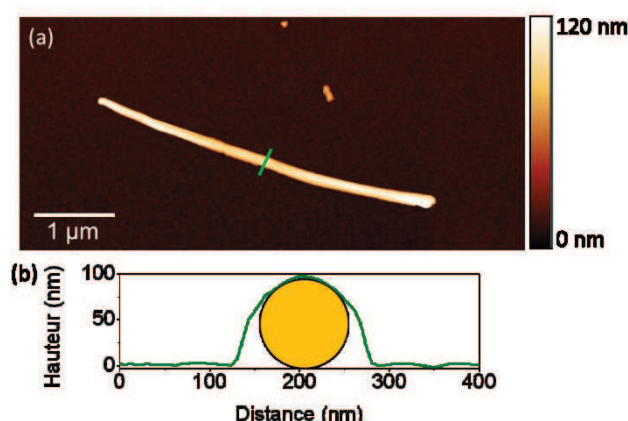


Fig 5.3 : (a) Image de topographie obtenue par AFM en mode tapping d'un nanofil d'or de 100 nm de diamètre et 5 µm de longueur déposé sur film d'or. (b) Coupe de cette image selon la ligne verte.

Initialement, nous avons comme objectif d'utiliser la pointe STM afin d'exciter des plasmons propagatifs le long de nanofils d'or déposés sur un film conducteur et transparent d'ITO (pour « Indium Tin Oxide », oxyde d'indium dopé étain). Nous avons donc déposé des nanofils de 30, 50, 80, 100 ou 200 nm de diamètre sur des films d'ITO de 100 nm d'épaisseur. Nous avons cependant constaté que, quel que soit le diamètre ou la longueur de ces nanofils déposés sur ITO, il n'était pas possible de les imager avec le STM, la pointe STM déplaçant ou détruisant les nanofils avant même d'avoir pu obtenir une image.

Dans un second temps, nous avons donc déposé ces nanofils sur des films d'or de 50 nm d'épaisseur. Dans ce cas, il est possible d'imager sans aucun problème les nanofils d'or de petit diamètre (au moins jusque 100 nm), mais pour les nanofils d'or de 200 nm de diamètre, nous observons le même comportement que sur ITO.

Les expériences présentées dans ce chapitre ont donc été réalisées avec des nanofils de 80 ou 100 nm de diamètre déposés sur un film de 50 nm d'or. Les résultats étant comparables pour les deux diamètres, seuls des résultats obtenus pour des nanofils de 100 nm de diamètre sont présentés ici.

5.III) Excitation électrique locale du nanofil d'or par STM et directivité des plasmons de surface propagatifs sur le film d'or.

5.III.A) Cas polychromatique, émission directive.

Initialement, nous voulions associer l'excitation de plasmons de surface par STM à un nanofil d'or déposé sur un support non plasmonique, le nanofil devenant alors support et guide d'un plasmon de surface unidirectionnel. Cependant, comme nous l'avons expliqué précédemment, nous avons dû déposer nos nanofils sur un film d'or. Dans cette partie, nous nous intéressons donc à l'effet des interactions entre la pointe STM, le nanofil d'or et le film d'or sur la directivité des plasmons de surface excités par STM.

Pour cela, nous positionnons la pointe STM au-dessus du film d'or seul ou au-dessus du nanofil d'or et nous regardons la distribution spatiale (plan réel) et angulaire (plan de Fourier) de la lumière émise dans les deux cas (fig. 5.4).

Lorsque la pointe STM est positionnée au-dessus du film d'or seul, le système {pointe + film} présente une symétrie de révolution autour de l'axe de la pointe STM, et on excite des plasmons propagatifs sur le film d'or dans toutes les directions, avec la même symétrie de révolution [19]. Dans le plan réel (fig. 5.4.a), cela se traduit par des iso-intensités circulaires centrées sur la position de la pointe STM, et dans le plan de Fourier (fig. 5.4.c), par un anneau plasmon complet et d'intensité constante. Ces résultats sont en fait très similaires à ceux obtenus dans le chapitre précédent (Chap 4) avec l'excitation de plasmons de surface sur un film d'argent.

Dans le second cas, lorsque la pointe STM est positionnée au-dessus du nanofil d'or, on peut repérer 3 informations importantes dans le plan réel (fig. 5.4.b). D'abord, on constate que de la lumière est émise loin (jusqu'à plus de 10 μm) du nanofil d'or. Cela signifie que les plasmons de surface excités au niveau du nanofil d'or par la pointe STM se couplent en plasmons de surface

propagatifs sur le film d'or. Ensuite, on note que ces plasmons de surface du film d'or ont acquis la même symétrie axiale que le nanofil d'or. Enfin, La majorité de la lumière collectée provient des zones situées dans l'axe du nanofil.

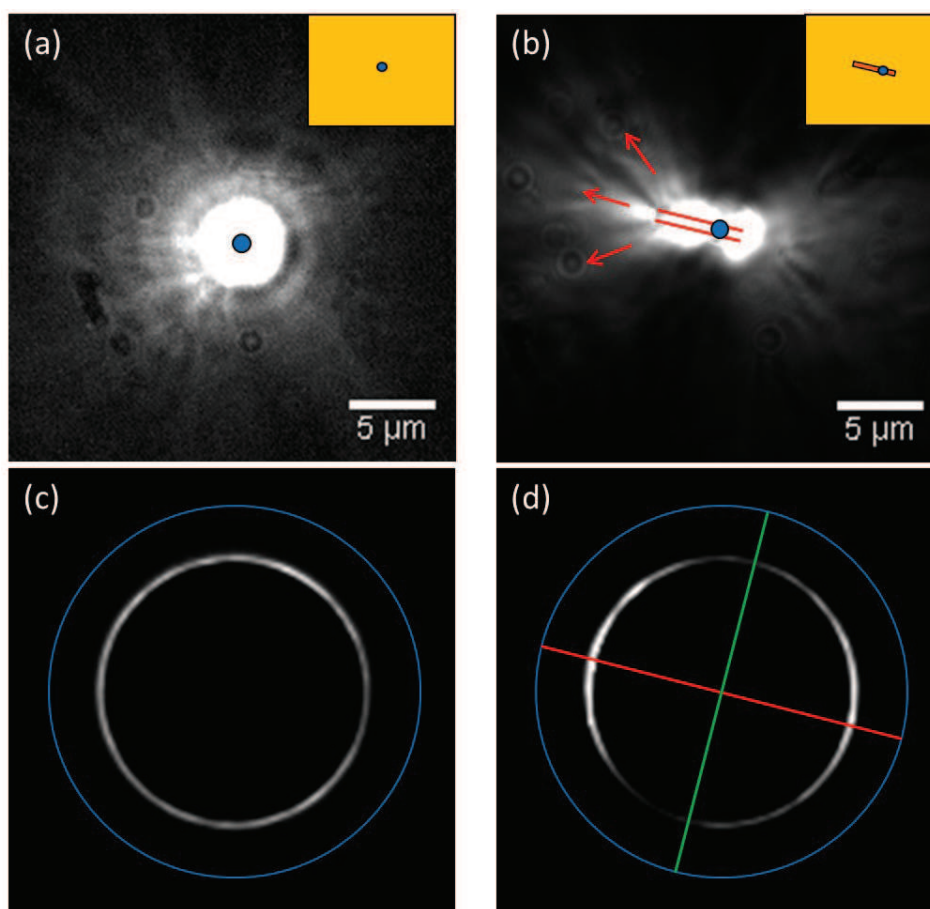


Fig 5.4 : Distribution spatiale (a et b) et angulaire (c et d) de la lumière émise dans le cas de l'excitation de plasmons de surface propagatifs à l'aide du STM sur un film d'or seul (a et c) et sur un nanofil d'or de 100 nm de diamètre et 4,8 µm de longueur déposé sur film d'or (b et d). Le cercle bleu des figures b et d indique l'ouverture numérique de l'objectif (1,45). Dans le cas de l'excitation sur film d'or seul, les plasmons de surface propagatifs présentent une distribution à symétrie de révolution autour de l'axe de la pointe. Dans le cas de l'excitation des plasmons de surface d'un nanofil d'or sur film d'or, on passe à une distribution à symétrie axiale d'axe le nanofil. Trois directions privilégiées des plasmons du film sont indiquées par les flèches rouges sur la figure b. Sur la figure d, la ligne rouge reprend la direction de l'axe du nanofil, la ligne verte, la direction de la perpendiculaire à cet axe. Pour les 4 images, une tension de + 2,5 V est appliquée sur la surface, avec une consigne de 1 nA. Le temps d'acquisition est de 5 min pour les images a et b, et de 2 minutes pour les images c et d.

Ces informations se retrouvent dans le plan de Fourier (fig. 5.4.d). Ainsi, on observe dans le plan de Fourier une portion seulement de l'anneau des plasmons ce qui signifie que l'on n'excite des plasmons que dans l'axe du nanofil. Ensuite, la position de ces portions d'anneau à l'angle d'émission des pertes radiatives des plasmons de surface et pas au-delà, signifie que l'on a excité les plasmons propagatifs du film et pas uniquement des plasmons de surface guidés par le nanofil. En effet, un mode guidé se caractérise par (1) un indice effectif supérieur à l'indice du milieu extérieur (par

définition), c'est-à-dire ici les plasmons de surface du film et (2) la présence dans le plan de Fourier d'une ligne perpendiculaire à l'axe du nanofil (liée au confinement du mode). On peut toutefois indiquer que l'absence de ligne perpendiculaire à l'axe du nanofil clairement visible dans le plan de Fourier ne signifie pas pour autant qu'il n'y a pas de mode guidé par nanofil. En effet, cette absence peut aussi s'expliquer de plusieurs manières. Ainsi, si le mode guidé possède un indice supérieur à 1,45, il n'est pas détectable par notre objectif, ou si l'intensité des pertes radiatives du mode guidé est trop faible par rapport à l'intensité des plasmons propagatifs du film, sa contribution peut être comparable au niveau de bruit.

On a ainsi montré qu'en ajoutant un nanofil entre la pointe STM et le film d'or, on transforme l'excitation à symétrie circulaire des plasmons de surface par STM, en une excitation quasi unidirectionnelle.

5.III.B) Cas monochromatique, émission isotrope et structurée.

Si on regarde plus en détail la distribution spatiale de la lumière émise (fig. 5.4.b), on peut remarquer que la distribution spatiale des plasmons de surface sur le film d'or a une géométrie un peu particulière. Ainsi, ces plasmons ne sont pas simplement émis dans l'axe du nanofil, mais aussi selon un angle privilégié par rapport à l'axe du nanofil. Dans certains cas extrêmes, en forçant la saturation de l'image (non présenté), il est possible de deviner un second angle d'émission privilégié, supérieur au premier.

Une telle structuration semble indiquer que le phénomène qui gouverne la directivité de l'émission dans le cas du système {pointe + nanofil + film} est plus complexe qu'il n'y paraît. Il ne s'agit pas simplement d'un mode guidé au sein du nanofil qui, en atteignant l'extrémité du nanofil, se prolonge et donne lieu à une émission dirigée selon l'axe du nanofil à une certaine ouverture angulaire liée à la diffraction près. Au contraire, la présence de plusieurs directions d'émission privilégiées, dont certaines ne partent pas de l'extrémité du nanofil, semble suggérer qu'un phénomène de type interférentiel est à l'origine de cette directivité.

Aussi, pour mieux comprendre ce qui se passe au niveau du nanofil, nous avons décidé de filtrer en longueur d'onde la lumière émise (fig. 5.5). On constate alors que la distribution spatiale des plasmons autour du nanofil est extrêmement complexe puisqu'on observe un grand nombre de lobes secondaire (jusqu'à 14 pour un nanofil de 4,8 μm de longueur) répartis tout autour du nanofil. On peut aussi remarquer que le nombre maximum N de lobes secondaires que l'on peut observer augmente linéairement avec la longueur L du nanofil, en suivant la relation $N = \frac{2L}{\lambda}$, avec λ la longueur d'onde dans le vide.

D'autre part, le nombre de lobes secondaires visibles dépend aussi de la position de la pointe STM le long du nanofil (fig 5.6). Ainsi, le nombre de lobes secondaires visibles est plus élevé lorsque la pointe STM est proche d'une des extrémités du nanofil. L'évolution du nombre de lobes avec la position de la pointe n'est cependant pas évidente à modéliser, puisque comme le montre la figure 5.6, le nombre de lobes peut diminuer puis augmenter à nouveau à mesure que la pointe STM s'approche du milieu du nanofil.

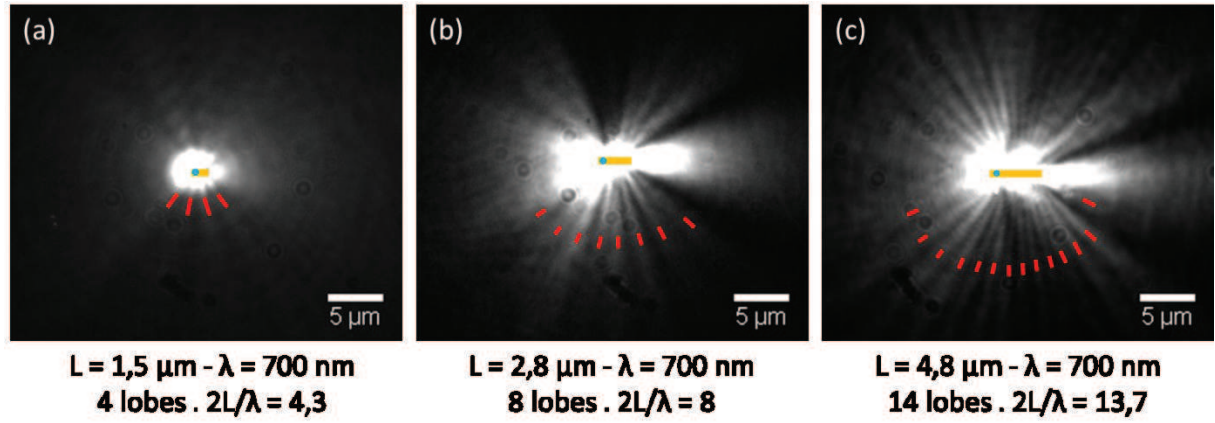


Fig 5.5 : Distribution spatiale de la lumière émise pour un nanofil de (a) 1,5 μm , (b) 2,8 μm et (c) 4,8 μm de longueur et 100 nm de diamètre déposé sur un film de 50 nm d'or. La lumière émise est filtrée en longueur d'onde à l'aide d'un filtre passe bande 700/13 nm. La pointe STM (point bleu) est positionnée au-dessus du nanofil (ligne jaune). Pour les 3 images, une tension de +2,5V est appliquée sur la surface, avec une consigne de 1 nA. Le temps d'acquisition est de 30 minutes. Les traits rouges aident à repérer la position des lobes secondaires. Le nombre maximal N de lobes secondaires visibles augmente linéairement avec la longueur du nanofil selon la relation $N = 2L/\lambda$.

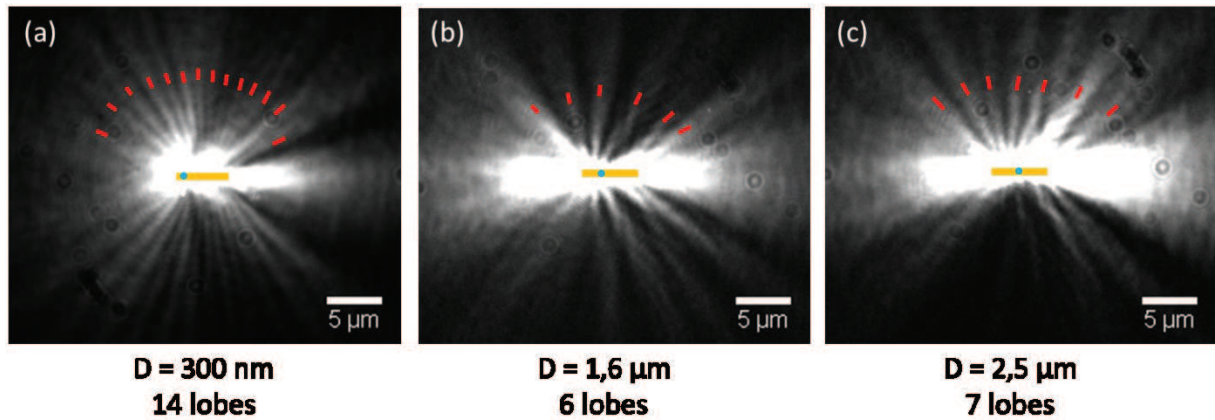


Fig 5.6 : Distribution spatiale de la lumière émise pour le nanofil de 4,8 μm de la figure 5.5 c, lorsque la pointe STM est positionnée à (a) 0,3 μm , (b) 1,6 μm et (c) 2,5 μm (~au milieu) de l'extrémité du nanofil. Les paramètres expérimentaux sont les mêmes que pour le figure 5.5. On note que le maximum de lobes visibles est obtenu lorsque la pointe STM est située à proximité de l'extrémité du nanofil. On obtient des résultats identiques si, au lieu de positionner la pointe au-dessus de la moitié gauche du nanofil, on la positionne au-dessus de sa moitié droite.

Cette dépendance en $2L/\lambda$ du nombre de lobes secondaires laisse supposer l'existence d'un phénomène de résonance de type Fabry-Pérot à l'intérieur du nanofil, similaire à ce qui a été observée pour des nanofils sur verre [1], [4], [10], [20], [21]. Dans la partie suivante, nous allons donc chercher à vérifier cette hypothèse.

5.IV) Le nanofil d'or, un résonateur Fabry-Pérot ?

5.IV.A) Explication du modèle.

Les résultats obtenus dans le plan réel nous inciteraient à croire que le nanofil se comporte comme un résonateur Fabry-Pérot pour les plasmons de surface, comme cela a été observé pour des nanofils sur verre ou ITO [1], [4], [10], [20], [21]. Or, la mesure la plus rapide pour mettre en évidence ce type de résonances au sein du nanofil est de mesurer le spectre de la lumière émise aux extrémités du nanofil. Les résultats sont présentés en figure 5.7.

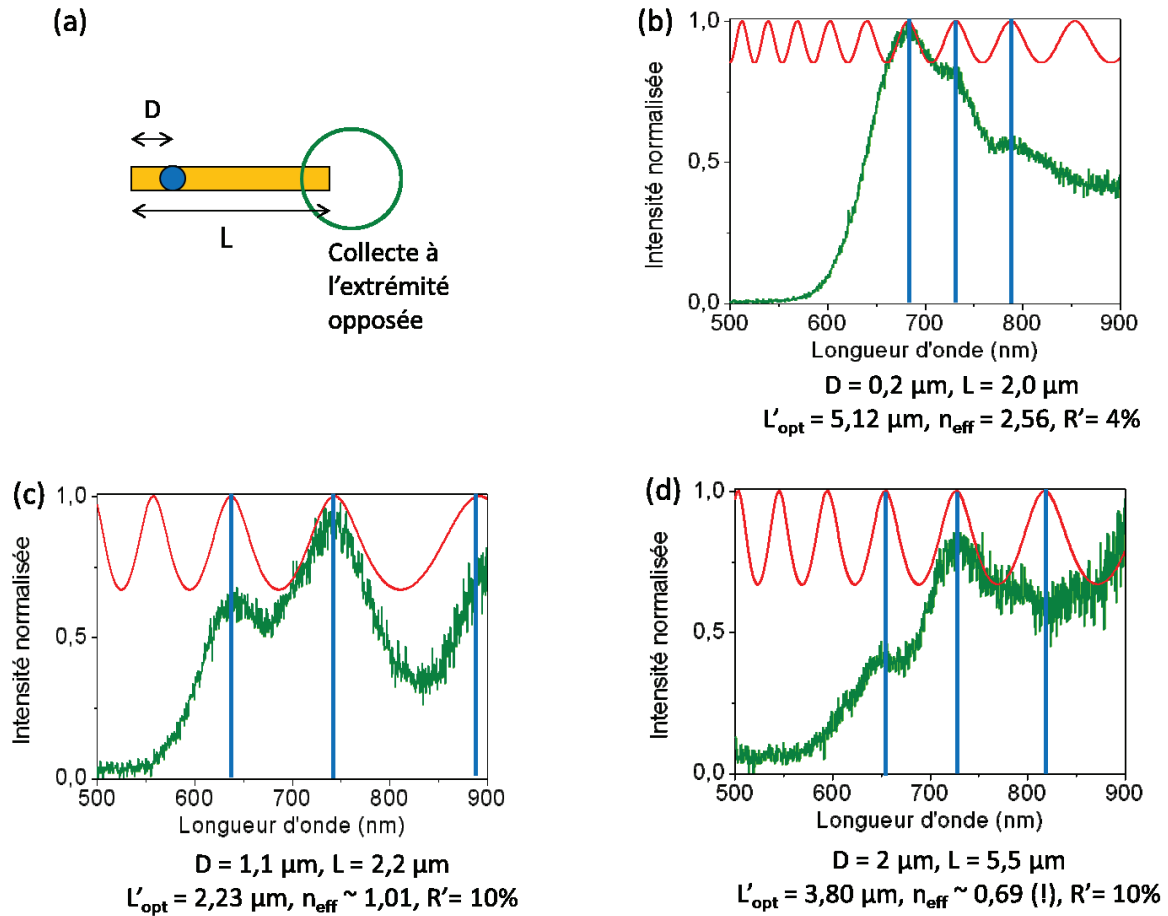


Fig 5.7. (a) Organisation générale du système {pointe + nanofil} par rapport à la zone de collecte du spectromètre. On positionne la pointe à une distance D d'une extrémité du nanofil (diamètre 100 nm) déposé sur film d'or de 50 nm et on collecte la lumière émise dans une zone de 2 μm de diamètre centrée sur l'extrémité du nanofil (cercle vert). Une tension de + 2,5V est appliquée sur l'échantillon, avec une consigne à 1 nA. Le temps d'acquisition est de 10 minutes. (b à d) Spectres expérimentaux (courbes vertes) obtenus dans le cas d'un nanofil de longueur $L = 2,0 \mu\text{m}$ (b), $2,2 \mu\text{m}$ (c), et $5,5 \mu\text{m}$ (d) de longueur (courbes vertes). Dans chaque cas, on a représenté la courbe de transmission du Fabry-Pérot (formule 5.B) permettant de s'approcher au plus près de la position et de la largeur des résonances observées (courbes rouges). Les paramètres utilisés pour le fit (longueur optique L'_{opt} et coefficient de réflexion en intensité R') sont indiqués en dessous du graphique, avec l'indice effectif $n_{\text{eff}} = L'_{\text{opt}}/L$ du mode guidé du fil correspondant.

On peut noter sur ces spectres expérimentaux la présence de plusieurs maxima et minima, absents du spectre enregistré sur un film d'or seul (Chap 4, fig 4.9.a). La présence du nanofil est donc bien à l'origine de l'apparition de ces maxima et de ces minima locaux dans les spectres.

Pour aller un peu plus loin dans l'exploitation des résultats, il convient de transposer le modèle du Fabry Péroto classique, fonctionnant avec des photons, au cas du nanofil d'or, mettant en jeu des plasmons propagatifs (fig. 5.8).

| | Fabry Perot photonique | Fabry Perot plasmonique |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nature de l'onde | Photon | Plasmon |
| Nature du confinement | Miroirs | Extrémités du nanofil |
| Longueur de la cavité | Distance L entre les miroirs | Longueur L du nanofil |
| Longueur d'onde | Dépend de l'indice optique n du milieu | Dépend de l'indice optique effectif n_{eff} du mode guidé |
| Coefficient de réflexion en amplitude r | réel | complexe |
| Déphasage à la réflexion (phase de r) | π | inconnu ⇒ Modification de la longueur géométrique effective du nanofil (L devient L' et r devient - r) |
| Pertes propagatives | Négligeables | Non négligeables ⇒ Modification de la norme du coefficient de réflexion r (r devient r') |

Fig 5.8 : Correspondance entre le Fabry-Pérot photonique et le Fabry-Pérot plasmonique. On note que certaines différences fondamentales existent entre les deux systèmes, mais qu'il est possible de se ramener au cas du Fabry-Pérot photonique moyennant quelques modifications (en rouge).

Dans le cas des photons, la cavité du Fabry-Pérot est délimitée par deux miroirs plans. Dans le cas des plasmons, la cavité est délimitée par les extrémités du nanofil. En effet, pour pouvoir exister, les plasmons ont besoin d'une interface entre un métal et un diélectrique. Or, une fois atteint l'extrémité du nanofil, il n'y a plus que de l'air. Une partie des plasmons peut alors être réfléchi, et une partie « transmise » par diffusion en photons ou couplage en plasmons propagatifs se propageant dans l'axe du nanofil.

Cependant, une différence majeure existe entre le Fabry Péroto photonique et le Fabry Péroto plasmonique. Ainsi, dans le cas du Fabry Péroto photonique, la probabilité qu'un photon soit absorbé au cours de son trajet entre les deux miroirs est si faible qu'elle est rarement prise en compte. Mais dans le cas le Fabry Péroto plasmonique, cette probabilité qu'un plasmon soit absorbé au cours de son trajet entre les deux extrémités du nanofil n'est plus négligeable. On peut cependant penser que ces

pertes liées à la propagation ne vont pas changer la position des résonances, mais vont juste réduire la finesse du Fabry Péroto en élargissant la largeur à mi-hauteur des modes résonants. On peut alors montrer [4] que ces pertes peuvent être prises en compte simplement en utilisant un indice de réflexion des plasmons aux extrémités modifié r' , dépendant de l'indice de réflexion r des plasmons aux extrémités dans le cas sans pertes, et de la longueur L du nanofil. On a alors la relation (provisoire) $r' = r.exp(-L/2.L_{SPP})$, avec L_{SPP} la longueur de propagation des plasmons guidés dans le nanofil.

Un second point concerne la condition de réflexion du plasmon aux extrémités du nanofil. En effet, dans le cas du Fabry-Pérot classique, le coefficient de réflexion est réel et négatif (déphasage à la réflexion de π). Mais dans le cas du Fabry-Pérot plasmonique, ce coefficient de réflexion r , qui dépend de l'indice complexe du mode plasmonique guidé par le nanofil, est complexe. Cet indice complexe étant inconnu, le déphasage de l'onde à la réflexion n'est pas calculable. On peut cependant contourner ce problème et retrouver un coefficient de réflexion en amplitude r réel négatif en remarquant que l'on peut assimiler un déphasage de $\pi+\varphi$ lié à la réflexion à un déphasage de φ lié à une propagation en dehors de la cavité géométrique sur une distance $\Delta L = \lambda_{fil}.\varphi/4\pi$ [10], [11] où λ_{fil} est la longueur d'onde du mode plasmonique guidé dans le nanofil. Ce déphasage à la réflexion est donc équivalent à considérer non pas la longueur géométrique réelle L du nanofil dans l'équation, mais une longueur géométrique modifiée L' vérifiant la relation $L' = L + 2.\Delta L = L + \lambda_{fil}.\varphi/2\pi$ (le facteur 2 vient du fait que le nanofil possède deux extrémités). Dans notre cas, cela revient donc à accepter une incertitude de $\pm \lambda_{fil}/2$ sur la longueur L' du nanofil utilisée dans le modèle, ce qui signifie une incertitude d'environ ± 300 nm sur la longueur totale du nanofil.

On peut alors utiliser la formule du Fabry-Pérot photonique [22] pour estimer la position des résonances au sein du nanofil. Pour un Fabry-Pérot photonique, la transmission T est de la forme :

$$T \propto \frac{1}{1+r'^4-2.r'^2.\cos\left(\frac{4\pi L'}{\lambda_{fil}}\right)} \quad (5.A)$$

Dans cette relation, L' est la longueur géométrique modifiée pour prendre en compte la déphasage à la réflexion $L' = L + \lambda_{fil}.\varphi/2\pi$, et r' est la réflectivité modifiée aux extrémités qui prend en compte (1) les pertes propagatives et (2) la suppression du déphasage à la réflexion ($\Rightarrow r'$ est réel et négatif). r' vérifie alors la relation $r' = -|r|.exp(-L/L_{SPP})$.

En posant $R' = r'^2$ et $n_{eff} = \lambda_g/\lambda_0$ l'indice effectif du mode guidé dans la relation 5.A, il vient :

$$T \propto \frac{1}{1+R'^2-2.R'.\cos\left(\frac{4\pi.n_{eff}.L'}{\lambda_0}\right)} \quad (5.B)$$

Dans cette formule, on a donc deux inconnues. D'abord, la valeur du coefficient de réflexion modifié R' , qui dépend du coefficient de réflexion R dans le cas sans perte et de la longueur de propagation du mode plasmonique guidé du nanofil, tous deux inconnus. Ensuite, la longueur optique modifiée du nanofil $L'_{opt} = n_{eff}.L'$, qui dépend de l'indice effectif complexe du mode plasmonique guidé et de la valeur du déphasage à la réflexion qui sont inconnus. Heureusement, ces deux paramètres (R' et L'_{opt}) ne vont pas jouer de la même manière sur les résonances au sein du

nanofil. Ainsi, comme nous l'avons déjà signalé, la valeur de R' va seulement changer la largeur spectrale des modes résonants, alors que la longueur optique ne va jouer que sur la position des résonances. On peut donc, pour voir si le modèle de résonateur Fabry Péroth décrit bien notre nanofil, prendre une valeur de R' arbitraire et chercher la valeur de la longueur optique L'_{opt} du nanofil qui fitte au mieux les spectres expérimentaux. Puis, une fois la valeur de L'_{opt} fixée, ajuster la valeur de R' qui reproduit au mieux la largeur à mi-hauteur des résonances. C'est ce qui a été fait pour les différentes courbes théoriques présentées en figure 5.7 pour lesquelles il est toujours possible de trouver un couple (L'_{opt} ; R') qui convienne.

5.IV.B) Les limites du modèle Fabry-Pérot.

Comme nous l'avons vu, il est toujours possible de reproduire les mesures expérimentales avec le modèle du Fabry-Pérot. Cependant, si on s'intéresse aux résultats donnés par ces fits, force est de constater que pour plusieurs raisons ce modèle de Fabry-Pérot plasmonique n'est pas totalement adapté.

D'abord, comme on peut le voir sur la fig. 5.7.d, il peut arriver que le modèle du Fabry-Pérot prévoie un maximum alors qu'expérimentalement nous avons mesuré un minimum. Il est cependant possible d'expliquer une telle différence en rappelant que la source des plasmons, c'est-à-dire la pointe STM, est située à l'intérieur de la cavité résonante. Or, si la pointe STM est située au-dessus d'un nœud de vibration de ce mode résonant, elle ne peut pas l'exciter efficacement.

Ensuite, si l'on regarde les valeurs de R' devant être utilisées pour ajuster au mieux la largeur des résonances, on trouve des valeurs anormalement faibles, pouvant même atteindre 4% pour le cas de la figure 5.7.b. Si on transpose cela au cas photonique, cela revient à réaliser un Fabry Péroth entre deux lamelles de verre non traitées ! Et dans ce cas, les modes « résonants » sont plus proches de modes propagatifs que de modes stationnaires. Ce constat rend la justification du premier point (absence du maximum due à la présence de la pointe STM au niveau d'un nœud de vibration) peu crédible puisqu'il n'y a pas de véritables nœuds de vibration.

Enfin, les longueurs optiques devant être utilisées dans ces fits donnent des valeurs d'indice effectif pour le mode plasmonique guidé du nanofil qui, lorsqu'elles ne sont pas tout simplement aberrantes (indice effectif inférieur à 1 de la figure 5.7.d) présentent une très grande dispersion puisque toute la gamme de 0,4 (plutôt pour les nanofils longs, fig 5.7.d) à 2,5 (plutôt pour les nanofils courts fig 5.7.b) est représentée. Une telle dispersion ne peut être expliquée, même en tenant compte de l'incertitude sur la longueur géométrique modifiée L' du nanofil.

Finalement, un dernier point qui invalide le modèle de résonateur Fabry-Pérot est la mesure des spectres à chacune des extrémités du nanofil. Ainsi, si on se réfère au modèle du Fabry Péroth, les spectres de la lumière émise aux deux extrémités du nanofil doivent, pour une position de la pointe donnée, être identiques ou au moins très similaires.

Dans le cas de l'excitation STM, cependant, il n'est pas aisé de conclure quant à la validité du modèle en mesurant successivement les spectres aux deux extrémités puisqu'une différence peut indiquer soit que le modèle est invalide, soit que la pointe STM s'est déplacée et/ou modifiée entre les deux mesures. Pour éliminer cette seconde possibilité, les deux spectres doivent donc être

enregistrés de manière **simultanée**, ce qui a été rendu possible avec le développement instrumental présenté au chapitre 2.II.C.

Or, ce système n'est pas très flexible et requiert que les deux zones de mesure soient situées à environ $6\ \mu\text{m}$ l'une de l'autre. On est donc, a priori, limité à l'étude des nanofils de 6 - 7 micromètres de longueur. Expérimentalement toutefois, cette limitation peut être dépassée car, comme cela est visible sur la figure 5.9, le spectre de la lumière émise à l'extrémité du nanofil est identique au spectre des plasmons propagatifs du film se propageant dans l'axe du nanofil. On peut donc tout aussi bien comparer le spectre de la lumière émise à chaque extrémité du nanofil, que le spectre de la lumière émise par les plasmons du film dans l'axe du nanofil. C'est ce qui a été fait pour les spectres présentés en figure 5.10. Sur ce spectre, on note que pour certaines longueurs d'onde, il y a un maximum d'émission des deux côtés du nanofil (à $650\ \text{nm}$ par exemple), alors que pour d'autres longueurs d'onde, il y a un maximum d'émission d'un côté du nanofil et un minimum de l'autre côté, comme à 730 et $800\ \text{nm}$. Cela montre de manière évidente qu'il n'y a pas de corrélation directe entre le spectre de la lumière émise aux deux extrémités du nanofil, donc que le nanofil n'est pas un résonateur de type Fabry Pérot.

Ainsi, dans notre cas particulier, le modèle de Fabry-Pérot plasmonique ne reproduit pas la réalité alors qu'il l'a souvent fait dans des expériences précédentes d'autres équipes [1], [4], [20], [21]. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans notre cas, le nanofil n'est pas « isolé » ou déposé sur du verre, mais déposé sur un film d'or capable de supporter des plasmons de surface propagatifs, et ce couplage des plasmons guidés du nanofil aux plasmons propagatifs du film d'or modifie en profondeur le caractère résonant du nanofil.

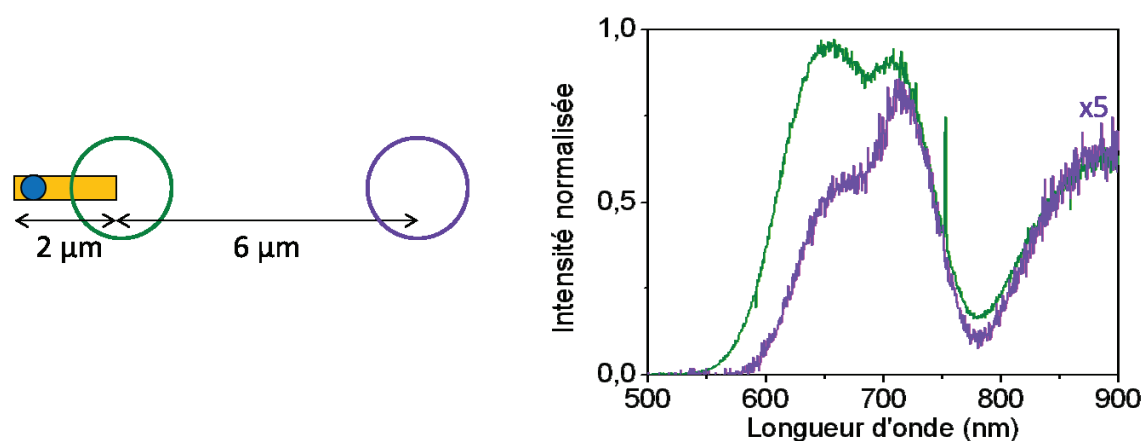


Fig. 5.9 : Mesure simultanée de la lumière diffusée à une extrémité d'un nanofil d'or, et de la lumière émise par perte radiative des plasmons de surface propagatifs du film d'or dans l'axe du nanofil. L'organisation du système {pointe + nanofil} ainsi que la position des zones de collecte est présentée sur le schéma de gauche. Le nanofil utilisé mesure $2\ \mu\text{m}$ de longueur et $100\ \text{nm}$ de diamètre et la pointe STM est située à environ $200\ \text{nm}$ de son extrémité. Les paramètres utilisés sont une tension de $+2,5\text{V}$ sur l'échantillon, un courant de consigne de 1nA , et un temps d'acquisition de 10 minutes. La lumière émise à l'extrémité du nanofil (courbe verte) présente 3 maxima (à 650 , 710 et $900\ \text{nm}$) que l'on retrouve dans le spectre des pertes radiatives des plasmons du film (courbe violette). Les variations d'intensité relative sont dues aux pertes propagatives des plasmons, plus importantes à $650\ \text{nm}$ qu'à $710\ \text{nm}$.

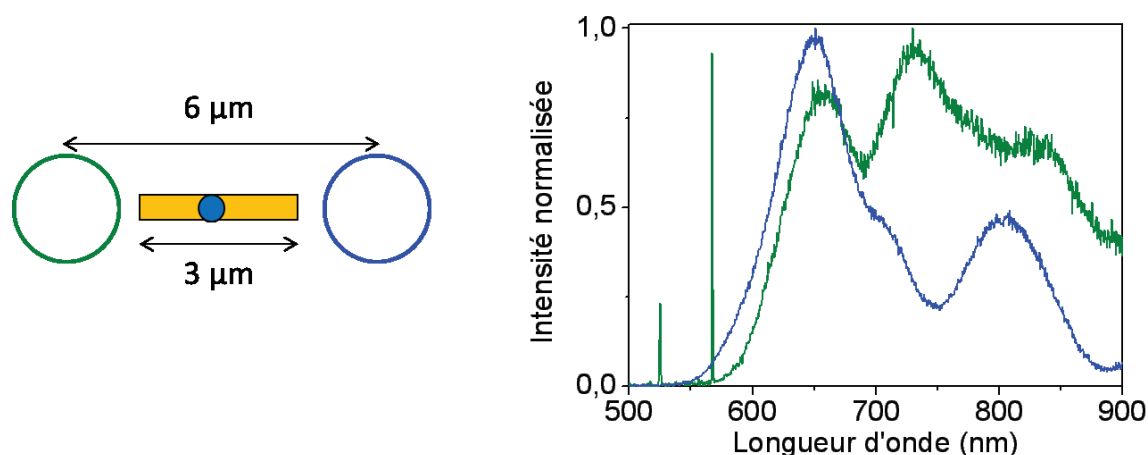


Fig. 5.10 : Mesure simultanée de la lumière émise de chaque côté d'un nanofil d'or. L'organisation du système {pointe + nanofil} ainsi que la position des zones de collecte est présentée sur le schéma de gauche. Le nanofil utilisé mesure $3\ \mu\text{m}$ de longueur et $100\ \text{nm}$ de diamètre et la pointe STM est située à proximité du milieu du nanofil ($\pm 150\ \text{nm}$). Les paramètres utilisés sont une tension de $+2,5\text{V}$ sur l'échantillon, un courant de consigne de 1nA , et un temps d'acquisition de 10 minutes. Les positions des maxima de chacune des courbes étant différentes, on peut conclure que le nanofil déposé sur or n'est pas un résonateur Fabry Péro.

5.V) Modèle du réseau d'antennes linéaire continu.

5.V.A) Explication du modèle.

Comme nous l'avons vu, à la fois les « résonances » visibles dans les spectres en longueur d'onde, et la structuration spatiale des plasmons de surface excités sur le film d'or ne peuvent pas être attribuées à l'existence de modes résonants de type Fabry-Pérot au sein du nanofil d'or. Leur origine est donc à rechercher ailleurs.

Une possibilité est de considérer le nanofil comme un réseau d'antennes. En effet, la présence de lobes d'émission latéraux est très similaire à ce que l'on peut observer dans le cas bien connu de l'émission en champ lointain du réseau linéaire discret d'antennes dipolaires [23].

Pour tenter de modéliser nos observations à l'aide d'un modèle similaire, nous allons découper le nanofil en un grand nombre de segments cylindriques de quelques dizaines de nanomètre de longueur (fig. 5.11). Dans chacun de ces cylindres, on va supposer que le mode plasmonique guidé par le nanofil est à l'origine d'un mouvement vertical des électrons. Autrement dit, chacun de ces cylindres est assimilable à un dipôle vertical oscillant. Le nanofil est alors une collection de dipôles verticaux alignés le long de l'axe du nanofil. Il faut maintenant définir la relation de phase entre ces différents dipôles. Pour cela, on sait que la pointe STM est la source d'une onde propagative se dirigeant de la pointe vers chacune des extrémités du nanofil. La phase d'un dipôle est alors proportionnelle au rapport entre sa distance à la pointe STM et la longueur d'onde du mode plasmonique guidé. Quant à son amplitude, elle dépend elle aussi de la distance à la pointe via l'atténuation de l'onde propagative dues aux pertes par absorption dans le métal.

Pour estimer le champ des plasmons à la surface du film d'or, on va considérer que, dans le plan du film d'or, chacun de ces dipôles réémet une onde plasmonique propagative circulaire dont

l'intensité décroît avec la distance du fait des pertes par absorption. L'interférence entre toutes ces ondes donne lieu à la figure d'interférence que nous observons expérimentalement.

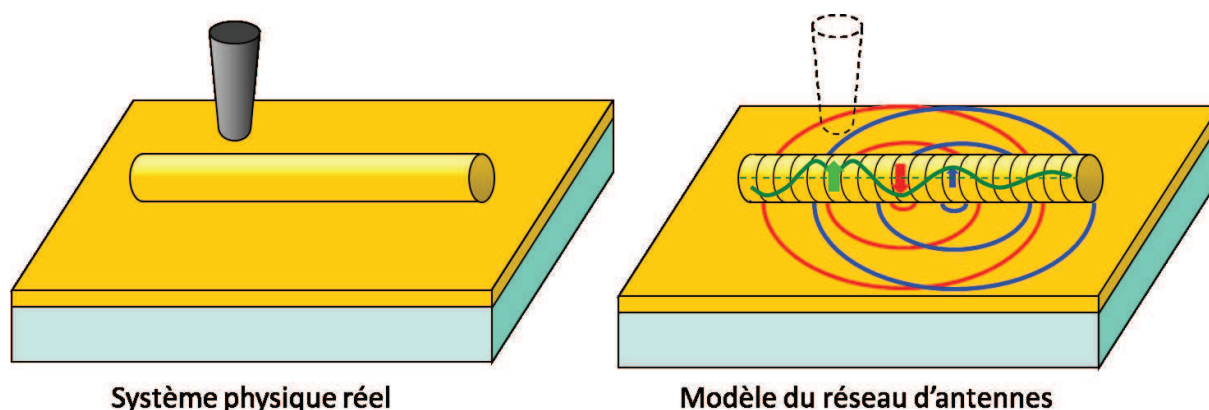


Fig. 5.11 : (a) Schéma de principe du système physique étudié. Une pointe STM en tungstène est positionnée au-dessus d'un nanofil d'or déposé sur un film d'or. (b) Principe du réseau linéaire d'antennes dipolaires. Le nanofil est divisé en sections chacune assimilées à un dipôle vertical oscillant émettant une onde circulaire sur le film. La pointe STM est assimilée à un dipôle source vertical (flèche verte) qui propage une onde le long du nanofil (ligne verte). Cette onde propagative fixe la phase et l'amplitude de tous les autres dipôles du nanofil. Chacun de ces dipôles réémet alors une onde circulaire à la surface du film assimilée aux plasmons de surface. Afin de ne pas surcharger la figure, seules les ondes circulaires émises par les deux dipôles représentés par les flèches rouge et bleue ont été représentées.

5.V.B) Résultats.

Les résultats obtenus dans le plan réel sont présentés en figure 5.12. On peut constater que le modèle du réseau d'antennes reproduit bien l'évolution du nombre et de la position des lobes latéraux avec la longueur du nanofil (fig. 5.12.b et d). De même, il est capable d'expliquer la variation, apparente seulement, du nombre de ces lobes latéraux lorsque l'on déplace la pointe STM le long du nanofil d'or (fig. 5.12.d,f et h). En effet, le nombre de lobes secondaires reste quasiment constant à ± 1 quelle que soit la position de la pointe, mais un phénomène d'interférence complexe associé à une résolution optique limitée (~ 200 nm) fait que l'on a l'impression que ce nombre diminue à mesure que l'on approche la pointe STM du milieu du nanofil.

Etant donné ce bon accord, j'ai calculé le spectre d'émission attendu aux extrémités du nanofil d'après ce modèle dans le cas du nanofil de $3 \mu\text{m}$ de la figure 5.10. Les résultats sont présentés en figure 5.13 pour une source dont le spectre est similaire au spectre des plasmons de surface excités par STM sur un film d'or continu (approximation gaussienne). On peut constater que les écarts spectraux entre les modes calculés via le modèle du réseau d'antennes sont proches de ceux mesurés expérimentalement, même si la position exacte des maxima et leurs intensités relatives ne sont pas tout à fait identiques ce qui peut s'expliquer par l'incertitude sur la position de la pointe STM (nous discuterons ce point par la suite) et l'approximation faite sur le spectre de la source.

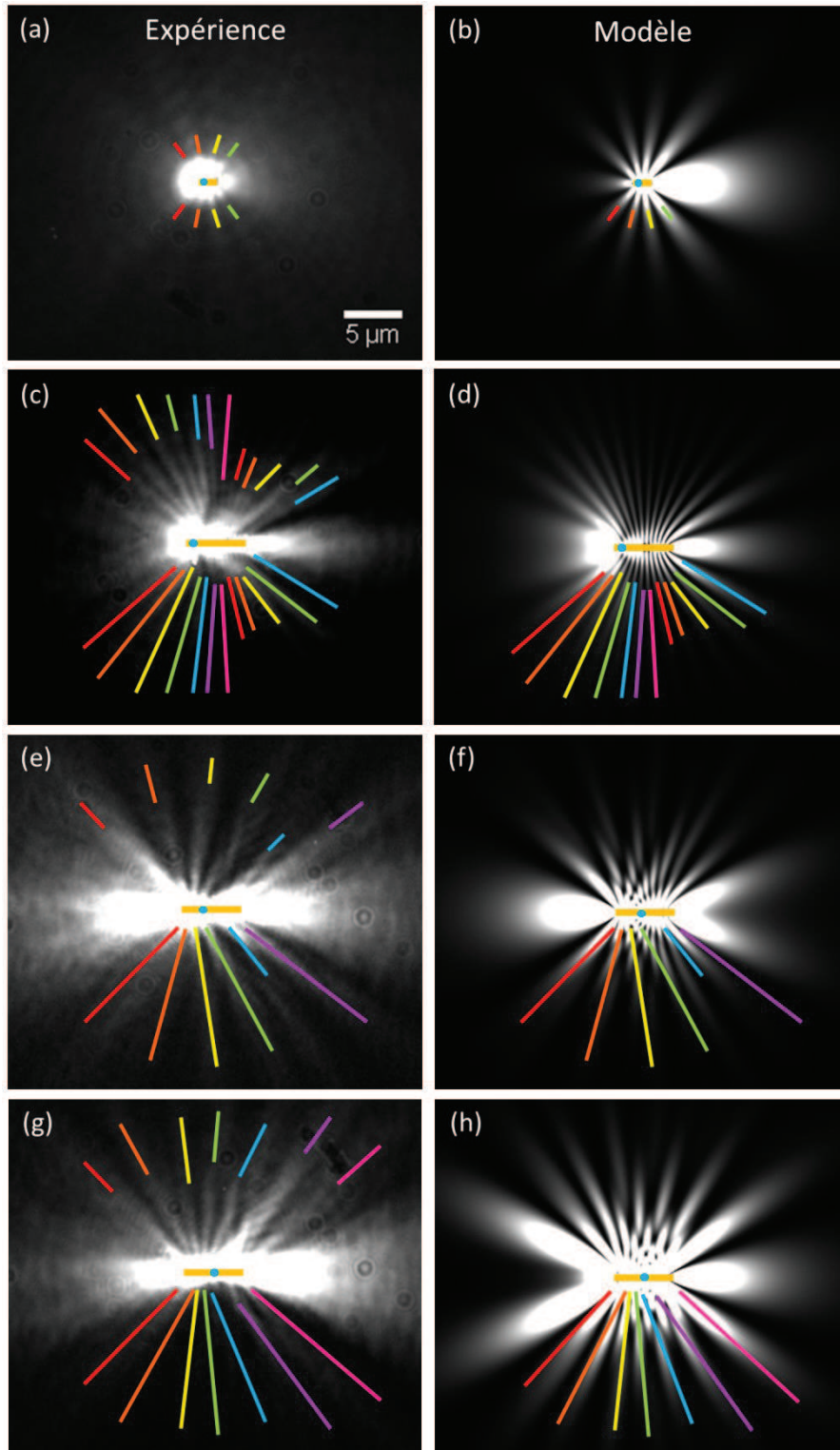


Fig. 5.12 : Images expérimentales (a,c,e,g) et simulées à l'aide du modèle du réseau linéaire d'antennes (b,d,f,h) correspondantes. Pour les images expérimentales, les paramètres STM sont une tension de +2,5 V sur l'échantillon, une consigne de 1 nA, et un temps d'acquisition de 30 minutes. La lumière émise a été filtrée en longueur d'onde à l'aide d'un filtre passe bande 700/13 nm. Pour toutes les images théoriques, la longueur d'onde dans le vide est fixée à 700 nm, l'indice des plasmons du film d'or est pris égal à 1,03 et l'indice du mode du nanofil est pris égal à 1,3. (a) Nanofil de 1,5 μm de longueur, pointe à environ 150 nm de l'extrémité. (b) Nanofil de 1,5 μm de longueur, pointe à 100 nm de l'extrémité. (c,e,g) Nanofil de 4,8 μm de longueur, pointe à (c) 0,3 μm , (e) 1,6 μm et (g) 2,5 μm de l'extrémité. (d,f,h) Nanofil de 4,8 μm de longueur, pointe à (d) 0,35 μm , (f) 1,65 et (h) 2,60 μm de l'extrémité. Les lignes colorées permettent de faciliter le repérage des lobes secondaires **expérimentaux** et sont reprises sur les images simulées. On notera le très bon accord obtenu.

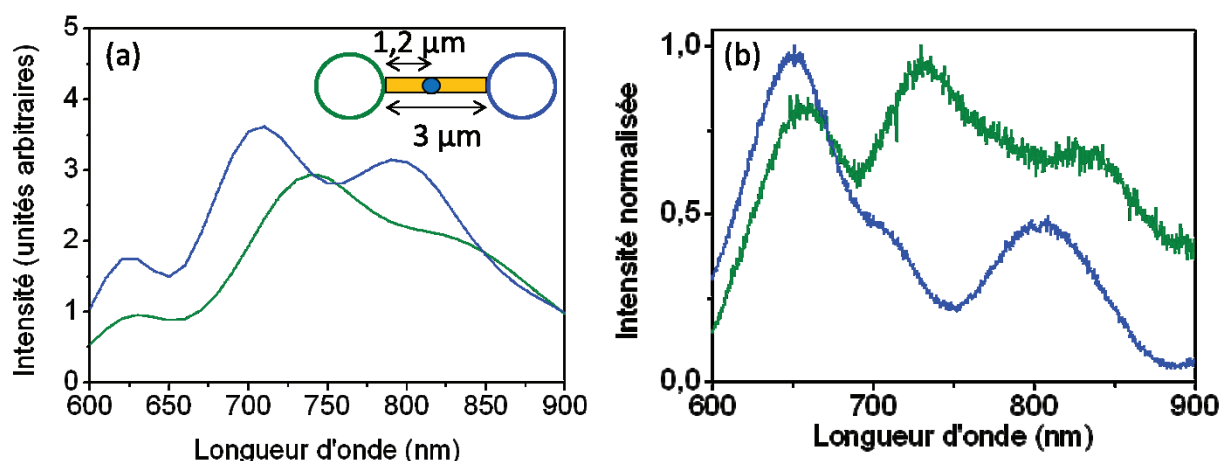


Fig 5.13 : Spectre simulé (a) de la lumière émise aux extrémités d'un nanofil de $3\ \mu\text{m}$ de longueur, lorsque la source est située à $1,2\ \mu\text{m}$ de l'extrémité du nanofil et spectre expérimental (b) correspondant [cas du nanofil de la figure 5.10]. Pour le spectre simulé, la source a un spectre gaussien centré sur $725\ \text{nm}$ et de $200\ \text{nm}$ de largeur à mi-hauteur. Même si certaines différences existent entre les spectres théorique (a) et expérimental (b), l'allure générale (nombre et position des maxima) est plutôt bien reproduite par le modèle. On retrouve notamment que certains maxima sont identiques pour les deux spectres ($625\ \text{nm}$) alors qu'à d'autres longueurs d'onde, un maximum d'un spectre coïncide avec un minimum de l'autre spectre ($750 - 800\ \text{nm}$).

Un autre résultat remarquable visible sur ces spectres simulés est que le spectre de la lumière émise à une extrémité du nanofil n'est pas corrélé au spectre de la lumière émise à l'autre extrémité. Or, ce point a lui aussi été observé expérimentalement sans pouvoir être expliqué. Si on regarde plus en détail l'origine des résonances trouvées avec le modèle du réseau d'antennes, on s'aperçoit en fait qu'il ne s'agit pas de modes résonants au sein du nanofil, mais d'un phénomène d'interférences entre les différents plasmons propagatifs une fois ces plasmons lancés sur le film d'or. Ce ne sont donc pas à proprement parler des résonances.

Enfin, un dernier point qu'a pu expliquer le modèle du réseau d'antennes est l'apparente non reproductibilité des mesures. Ainsi, si dans le modèle on déplace la pointe STM d'une centaine de nanomètres, on peut totalement modifier l'état d'interférence dans l'axe du nanofil, passant ainsi d'un maximum dans le spectre à un minimum. Or, expérimentalement, une erreur de repositionnement d'une centaine de nanomètres le long du nanofil n'est pas à exclure. En effet, la méthode utilisée pour positionner la pointe STM le long du nanofil est une méthode totalement manuelle. Et si l'on veut que la pointe STM reste au-dessus du nanofil et ne tombe pas sur le film d'or, il est préférable de repositionner la pointe STM régulièrement, une dérive mécanique et/ou thermique de $50\ \text{nm}$ de la platine piezo supportant l'échantillon pouvant se produire en moins d'une heure, soit typiquement deux acquisitions optiques. Or, du fait de son caractère manuel, la précision de ce positionnement de la pointe STM par rapport à une extrémité du nanofil est limitée par 3 facteurs :

Le premier est l'usure de la pointe STM, qui va être à l'origine d'une augmentation lente mais continue et irréversible de son rayon de courbure. De fait, il n'est pas rare que la longueur du nanofil vue sur l'image STM augmente au cours du temps, parfois d'une centaine de nanomètres en une

journée. La distance à l'extrémité du nanofil à laquelle on va réellement positionner la pointe STM va donc diminuer avec le temps.

Le second a une origine à la fois logicielle et expérimentale. Ainsi, en raison de ses dimensions (hauteur de 100 nm, longueur de plusieurs micromètres) il n'est possible d'imager le nanofil qu'avec une vitesse de scan de la pointe STM minimale. Il faut donc un peu plus de 10 secondes par ligne de scan. On doit donc choisir entre une image enregistrée rapidement mais peu résolue ou une image bien résolue mais plus longue à obtenir sachant que si l'acquisition STM est trop longue le nanofil aura le temps de dériver. En général, le compromis retenu (~ 6 minutes par image STM) donne une image de 128 par 32 pixels, chaque pixel représentant alors une zone de 30 à 40 nm de côté, ce qui conduit à une incertitude sur la distance à l'extrémité d'une quarantaine de nanomètres.

Enfin, la dernière limitation est purement logicielle. En effet, dans le cas de grandes images (plus de 1 μm de côté), le curseur permettant de mesurer les distances et de repositionner la pointe STM n'affiche qu'une valeur précise à 0,1 μm . Ce manque de précision ajoutée à la pixellisation et à l'incertitude sur la position réelle de l'extrémité du nanofil fait qu'en pratique, il est très difficile d'assurer un positionnement précis de la pointe STM le long du nanofil à moins de 50 - 100 nm.

Ce modèle du réseau d'antennes linéaire permet donc de retrouver de manière semi-quantitative les résultats expérimentaux observés. Cependant, il souffre du fait qu'il ne donne des résultats convaincants qu'au prix d'une hypothèse qui n'a pas pu être vérifiée expérimentalement. Cette hypothèse porte sur l'existence d'un mode guidé par le nanofil d'or dont l'indice effectif est compris entre 1,25 et 1,3. Cette valeur de 1,3 est significative pour nos nanofils d'or de 100 nm de diamètre puisqu'elle correspond à l'indice effectif du mode guidé fondamental dans le cas d'un nanofil **isolé** dans un milieu homogène d'indice 1 (= nanofil en « lévitation » dans de l'air) [24]. Il serait toutefois étonnant que le couplage avec le film d'or laisse cette valeur d'indice effectif inchangée. Des expériences complémentaires, tant expérimentales que théorique (en collaboration avec le Prof. Dominique Barchiesi de l'Université de Troyes) sont nécessaires afin de justifier cette hypothèse sur (1) l'existence d'un mode guidé par le nanofil et (2) l'indice effectif de ce mode.

5.V.C) Comment expliquer la directivité observée dans le cas polychromatique?

Nous avons commencé ce chapitre en mentionnant l'excitation préférentielle des plasmons de surface selon l'axe du nanofil. Cependant, au cours de ce chapitre, nous avons vu que, pour chaque longueur d'onde individuelle, l'émission n'a pas cette directionnalité selon l'axe du nanofil. On est donc face à une question intéressante qui est de savoir comment la somme d'émissions non directionnelles et non cohérentes (= pas d'interférences) donne lieu à une émission globalement dirigée selon l'axe du nanofil.

Pour répondre à cette question, on peut faire remarquer que, certes, l'émission n'est pas directionnelle pour chaque longueur d'onde, mais la position exacte des lobes diffère légèrement d'une longueur d'onde à l'autre. La seule véritable constante, bien visible sur la figure 5.12.e à h, est que, quelle que soit la longueur d'onde, même lorsque le modèle du réseau d'antennes ne parvient

pas à le modéliser, il existe une émission dans l'axe du nanofil. Dans l'axe du nanofil, on se retrouve donc avec toutes les longueurs d'onde qui coopèrent et s'additionnent (5.14.c), ce qui donne une intensité totale élevée. Mais en dehors de cet axe, chaque longueur d'onde prend sa propre direction, ce qui donne une intensité totale plus faible. Cette idée est illustrée sur la figure 5.14.a et le schéma 5.14.c.

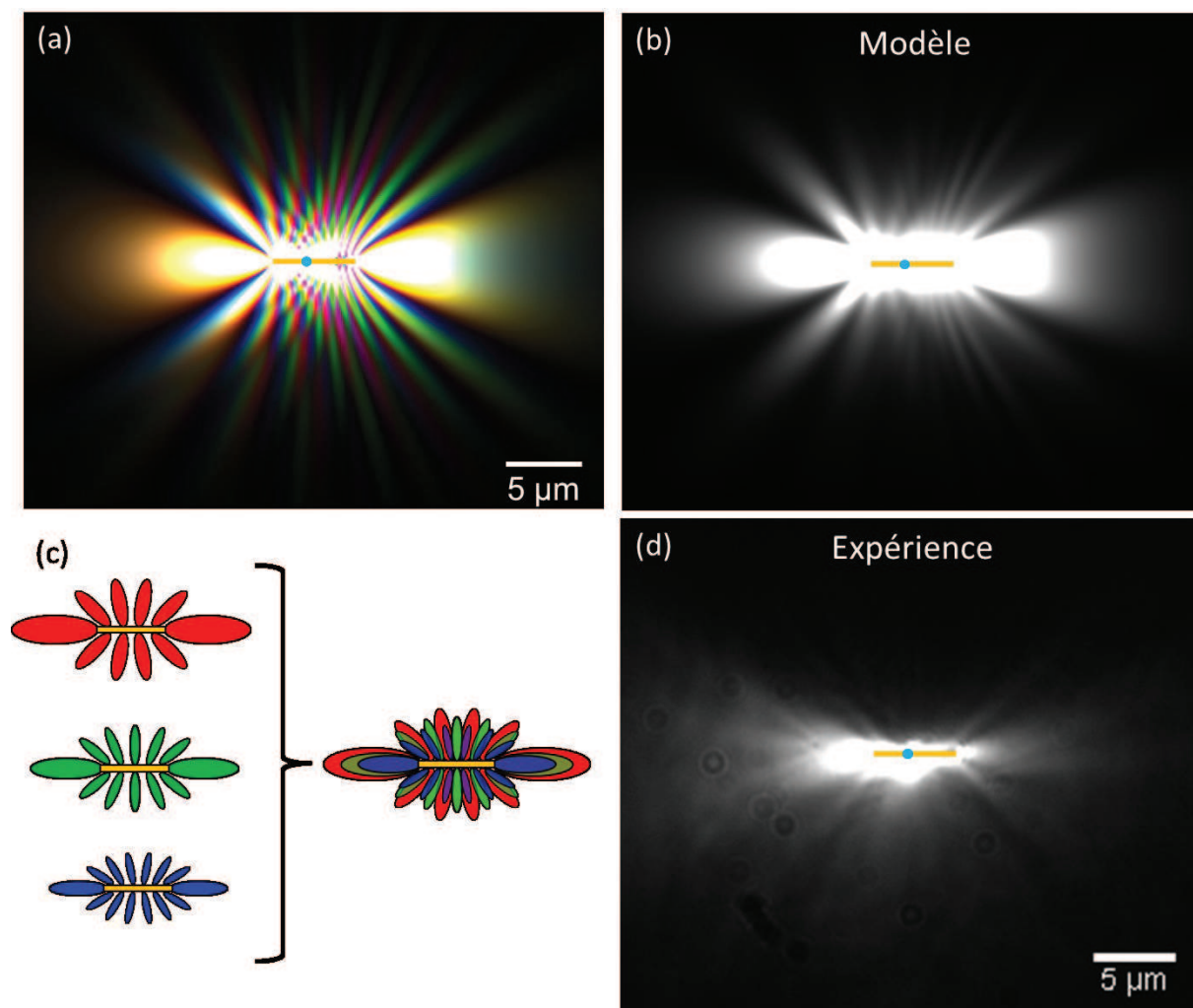


Fig. 5.14. Explication de la directivité observée dans le plan réel dans le cas polychromatique. Le nanofil simulé a une longueur de 5,5 μm et la pointe est située à 2 μm de son extrémité. (a) Image en fausses couleurs obtenue en superposant la distribution spatiale de la lumière pour une longueur d'onde de 660 nm (canal bleu), 720 nm (canal vert) et 780 nm (canal rouge). (b) Image obtenue en additionnant la distribution spatiale de la lumière pour les longueurs d'ondes comprise entre 660 et 880 nm (pas de 10 nm). On retrouve l'émission dirigée selon l'axe du nanofil observée expérimentalement (d). Le schéma (c) illustre l'idée à l'origine de la directivité de l'émission. Chaque longueur d'onde donne lieu à sa propre figure d'interférences, mais la position des lobes latéraux changeant d'une longueur d'onde à l'autre, seule l'émission dans l'axe du nanofil bénéficie de l'addition des différentes longueurs d'ondes.

Sur cette figure, on a représenté en fausses couleurs la distribution spatiale de la lumière émise à 660 (canal bleu), 720 (canal vert) et 780 (canal rouge) nm calculée à partir du modèle du réseau d'antennes pour un nanofil et une position de pointe donnée. Les zones apparaissant en blanc sont des zones où les 3 longueurs d'ondes sont présentes, et donc où l'intensité totale mesurée sur la

caméra sera maximale. On trouve ces zones dans l'axe du nanofil et selon une direction bien définie de part et d'autre de cet axe. Les zones apparaissant en cyan, magenta et jaune, ou en rouge, vert et bleu sont des zones où seules deux ou une longueurs d'onde sont présentes, donc des zones où l'intensité totale est plus faible, et on trouve ces zones dans toutes les autres directions.

Si maintenant, comme le fait la caméra CCD, on additionne les contributions (intensité) des différentes longueurs d'onde pour obtenir une image en niveaux de gris, on obtient la figure 5.14.b. On retrouve alors une émission dirigée principalement selon l'axe du nanofil comme on peut l'observer expérimentalement (fig 5.14.d). On peut même observer deux lobes secondaires de part et d'autre de l'axe du nanofil. Par contre, dans les autres directions, on observe une distribution quasi-homogène de la lumière liée au brouillage des différentes figures d'interférences et à la résolution limitée à 200 nm du microscope optique. L'intensité de cette lumière émise en dehors de l'axe du nanofil est alors plus faible que dans l'axe du nanofil.

5.VI) Conclusion.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la possibilité de positionner la pointe STM au-dessus d'un nanofil d'or déposé sur un film d'or afin d'exciter des plasmons de surface propagatifs de manière directionnelle sur le film d'or. Nous avons montré que, pour chaque longueur d'onde, l'excitation de plasmon présente une structure complexe, avec de nombreux lobes d'émission latéraux. La position et le nombre de ces lobes variant d'une longueur d'onde à l'autre, la superposition des différentes figures d'interférences pour les différentes longueurs d'onde donne lieu à une excitation de plasmons de surface majoritairement dirigée selon l'axe du nanofil.

Afin d'expliquer les résultats obtenus, nous avons d'abord cherché à modéliser le nanofil par un modèle de Fabry-Pérot plasmonique, ce qui est fait de manière quasiment systématique par d'autres équipes dans le cas de nanofils plasmoniques déposés sur un substrat en verre. Nous avons cependant pu mettre en évidence que, du fait du couplage entre le nanofil d'or et le film d'or sur lequel il repose, ce modèle du Fabry-Pérot n'est pas valable pour un nanofil déposé sur film d'or. Nous avons donc mis au point un second modèle considérant non plus une onde « stationnaire » au sein du nanofil d'or, mais une onde propagative. Ce modèle du réseau d'antennes linéaire et continu reproduit bien les comportements observés expérimentalement. Cet accord est présent aussi bien dans les images du plan réel qu'au niveau des spectres en longueur d'onde de la lumière émise. Il permet de plus d'expliquer l'apparente non reproductibilité des mesures observées expérimentalement. Des calculs par la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) utilisant un maillage adaptatif (maillage fin près du nanofil et plus grossier à grande distance) sont en cours dans l'équipe de Dominique Barchiesi au moment de la rédaction de cette thèse. Ces calculs, qui ne présupposent rien sur le comportement du nanofil d'or, devraient permettre de comprendre plus en détail la physique des différents phénomènes observés comme la structuration spatiale des plasmons sur le film d'or, les « résonances » dans le spectre, la géométrie du champ dans mode guidé issu du couplage entre le nanofil et le film,...

Références :

- [1] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. Aussenegg, and J. Krenn, "Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 25, Dec. 2005.
- [2] R. Zia, J. A. Schuller, A. Chandran, and M. L. Brongersma, "Plasmonics: the next chip-scale technology," *Mater. Today*, vol. 9, no. 7–8, pp. 20–27, juillet 2006.
- [3] J. R. Krenn, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Non-diffraction-limited light transport by gold nanowires," *EPL Europhys. Lett.*, vol. 60, no. 5, p. 663, Dec. 2002.
- [4] P. Kusar, C. Gruber, A. Hohenau, and J. R. Krenn, "Measurement and Reduction of Damping in Plasmonic Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 661–665, février 2012.
- [5] G. Schider, J. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. Aussenegg, W. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli, and G. Boreman, "Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 15, Oct. 2003.
- [6] H. Wei, D. Ratchford, X. (Elaine) Li, H. Xu, and C.-K. Shih, "Propagating Surface Plasmon Induced Photon Emission from Quantum Dots," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4168–4171, Dec. 2009.
- [7] Z. Wang, H. Wei, D. Pan, and H. Xu, "Controlling the radiation direction of propagating surface plasmons on silver nanowires: Controlling the radiation of propagating surface plasmons on silver nanowires," *Laser Photonics Rev.*, vol. 8, no. 4, pp. 596–601, Jul. 2014.
- [8] L. Gence, V. Callegari, S. Melinte, S. Demoustier-Champagne, Y. Long, A. Dinescu, and J.-L. Duvail, "Conjugated Polymer and Hybrid Polymer-Metal Single Nanowires: Correlated Characterization and Device Integration," 2010.
- [9] A. Garreau and J.-L. Duvail, "Recent Advances in Optically Active Polymer-Based Nanowires and Nanotubes," *Adv. Opt. Mater.*, p. n/a–n/a, Sep. 2014.
- [10] J. Dorfmueller, R. Vogelgesang, R. T. Weitz, C. Rockstuhl, C. Etrich, T. Pertsch, F. Lederer, and K. Kern, "Fabry-Pérot Resonances in One-Dimensional Plasmonic Nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 6, pp. 2372–2377, Jun. 2009.
- [11] J. Dorfmueller, R. Vogelgesang, W. Khunsin, C. Rockstuhl, C. Etrich, and K. Kern, "Plasmonic Nanowire Antennas: Experiment, Simulation, and Theory," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3596–3603, Sep. 2010.
- [12] T. Kang, W. Choi, I. Yoon, H. Lee, M.-K. Seo, Q.-H. Park, and B. Kim, "Rainbow Radiating Single-Crystal Ag Nanowire Nanoantenna," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 2331–2336, May 2012.
- [13] E. J. R. Vesseur, R. de Waele, M. Kuttge, and A. Polman, "Direct Observation of Plasmonic Modes in Au Nanowires Using High-Resolution Cathodoluminescence Spectroscopy," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 2843–2846, Sep. 2007.
- [14] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Electrical Excitation of Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 22, p. 226802, juin 2011.
- [15] F. Kim, K. Sohn, J. Wu, and J. Huang, "Chemical Synthesis of Gold Nanowires in Acidic Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 44, pp. 14442–14443, Nov. 2008.
- [16] W. Abidi, P. R. Selvakannan, Y. Guillet, I. Lampre, P. Beaunier, B. Pansu, B. Palpant, and H. Remita, "One-Pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 35, pp. 14794–14803, Sep. 2010.
- [17] Y. Zhang, W. Chu, A. Foroushani, H. Wang, D. Li, J. Liu, C. Barrow, X. Wang, and W. Yang, "New Gold Nanostructures for Sensor Applications: A Review," *Materials*, vol. 7, no. 7, pp. 5169–5201, Jul. 2014.
- [18] A. Lehoux, "Synthesis and characterization of nanostructures induced by radiolysis in hexagonal mesophases, Synthesis and characterization of nanostructures induced by radiolysis in hexagonal mesophases," Thèse, Université Paris Sud - Paris XI, 2012.
- [19] T. Wang, "Excitation électrique de plasmons de surface avec un microscope à effet tunnel," Thèse, 2012.

- [20] V. D. Miljković, T. Shegai, P. Johansson, and M. Käll, "Simulating light scattering from supported plasmonic nanowires," *Opt. Express*, vol. 20, no. 10, pp. 10816–10826, 2012.
- [21] V. G. Bordo, "Model of Fabry-Pérot-type electromagnetic modes of a cylindrical nanowire," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 3, Jan. 2010.
- [22] "http://fr.wikipedia.org/wiki/Interféromètre_de_Fabry-Perot." .
- [23] "Réseaux d'antennes," *Wikipédia*. 01-Oct-2014.
- [24] D. E. Chang, A. S. Sørensen, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, "Strong coupling of single emitters to surface plasmons," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 3, p. 035420, juillet 2007.

Chapitre 6

Nanofibre organique sur film métallique : couplage plasmons-excitons

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 6 : Nanofibre organique sur film métallique : | 121 |
| Couplage plasmons-excitons | |
| 6.I) Contexte et motivations. | 122 |
| 6.II) Synthèse et caractérisation des nanofibres organiques. | 123 |
| 6.III) Couplage entre la fluorescence des nanofibres et les plasmons de surface propagatifs du film. | 125 |
| 6.III.A) Nanofibres déposées sur verre. | 125 |
| 6.III.B) Nanofibres déposées sur un film d'or. | 127 |
| 6.IV) Excitation des plasmons de surface par STM, interactions avec les nanofibres. | 135 |
| 6.IV.A) Couplage entre les plasmons de surface excités par STM et les excitons des nanofibres. | 135 |
| 6.IV.B) Couplage entre les plasmons de surface du film et les modes plasmoniques guidés des nanofibres. | 137 |
| 6.IV.C) Diffusion hors plan des plasmons de surface par les nanofibres, phénomène d'interférences dans le plan de Fourier. | 141 |
| 6.V) Conclusion. | 147 |

6.1) Contexte et motivations.

Le dépôt de structures diélectriques sur une surface métallique est une des solutions envisagées pour réaliser des guides d'ondes plasmoniques[1]–[3]. Il s'agit alors de structures passives dans lesquelles le guidage des plasmons de surface est assuré par l'utilisation d'un diélectrique de haut indice. Initialement, ces structures étaient lithographiées [4]–[6], mais récemment de nouvelles structures préparées ex-situ et déposées ensuite sur la surface ont été utilisées [7]. Ces structures présentent l'avantage de procurer un meilleur confinement du champ électromagnétique [3] permettant une miniaturisation des dispositifs, une plus grande variété des matériaux [8]–[10] et peuvent être cristallines [11]. Ce caractère cristallin peut donner lieu à des effets dépendant de la polarisation de la lumière [12] et, en rendant l'interface du guide plus lisse, réduire les pertes par diffusion.

D'un autre point de vue, le couplage de plasmons de surface avec des nanostructures fluorescentes actives, comme des quantum dots, pourrait permettre de réaliser, en plus de ce guidage, une amplification de ces plasmons afin de compenser les pertes propagatives par absorption dans le métal [13] voire une émission stimulée de ces molécules dans des modes plasmoniques [14]. C'est le principe du laser à plasmons (1D) ou du spaser (0D) pour les plasmons localisés [15].

Nous souhaitons étudier le couplage entre des plasmons de surface et des nanostructures organiques excitoniques actives. L'avantage de ces structures organiques par rapport aux structures inorganiques à base de quantum dots est une plus grande flexibilité dans les propriétés optiques linéaires et non linéaires (polarisation [10], cristallinité [11], génération de seconde harmonique [9]...). Des expériences réalisées dans l'équipe de Horst-Günter Rubahn à Sonderborg (Danemark) ont montré la possibilité de coupler la fluorescence de nanofibres organiques avec les plasmons de surface d'un film d'argent [8]. Mais ces études, réalisées sur des ensembles regroupant un grand nombre de nanofibres, n'ont pas permis d'étudier quels sont les modes plasmoniques susceptibles de se coupler aux excitons des nanofibres organiques. Dans ces études, la difficulté venait de l'inadéquation entre le spectre d'émission des nanofibres centré sur 450 nm et les plasmons de surface de l'argent qui ne se propagent pas sur de grandes distances à ces longueurs d'ondes.

Dans ce chapitre, nous étudierons donc le couplage entre les excitons de nanofibres organiques individuelles dont le spectre d'émission est centré sur 600 nm et un film métallique d'or ou d'argent. Nous commencerons par la caractérisation des nanofibres synthétisées dans le groupe du Prof.Dr. Katharina Al-Shamery (Oldenburg). Puis, nous exciterons ces nanofibres optiquement et verrons qu'il est possible (1) de détecter deux types de modes guidés au sein de ces fibres et (2) qu'il est possible de coupler la fluorescence de ces nanofibres aux plasmons propagatifs du film d'or sur lequel elles sont déposées. Ensuite, nous étudierons les différentes interactions entre des plasmons de surface excités sur le film par STM et ces nanofibres organiques. Nous verrons alors qu'il est possible d'exciter, grâce à ces plasmons de surface, les mêmes modes guidés que ceux observés lors de l'excitation optique, sans toutefois être capable de détecter une fluorescence de la nanofibre induite par ces plasmons. Enfin, nous présenterons des résultats intéressants concernant la cohérence des plasmons de surface excités par STM ainsi que la diffusion hors plan de ces plasmons propagatifs du film par la nanofibre.

6.II) Synthèse et caractérisation des nanofibres organiques.

Les nanofibres ont été l'objet d'une collaboration avec l'équipe du Prof.Dr. Katharina Al-Shamery de l'Université d'Oldenburg, et la synthèse a été effectuée par sa doctorante, Rebecca Horeis.

La molécule utilisée pour la synthèse des nanofibres doit répondre à plusieurs critères :

- Tout d'abord, afin de pouvoir exciter la fluorescence (excitons) de la nanofibre via les plasmons de surface, la molécule doit pouvoir absorber de la lumière ayant une énergie maximale comprise entre 2,2 et 2,5 eV (500-550 nm). En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 3, même sur un film d'argent, il est difficile d'exciter des plasmons de surface plus énergétiques à l'aide du STM. Les molécules qui absorbent le bleu ou l'UV sont donc exclues

- Ensuite, pour être en mesure d'exciter des plasmons de surface propagatifs grâce à la fluorescence de la nanofibre, il faut que le spectre d'émission de la molécule recouvre au moins en partie la zone d'existence des plasmons de surface propagatifs, qui commence à des longueurs d'onde proches de 550 nm sur film d'or.

- Enfin, pour pouvoir réaliser des expériences avec des nanofibres individuelles, il est nécessaire que ces fibres soient faciles à séparer en solution.

Différentes molécules ont été testées, et une des molécules satisfaisant ces 3 critères est le Diethyl 2,5-Bis(phenylamino)terephthalate (*fig 6.1*).

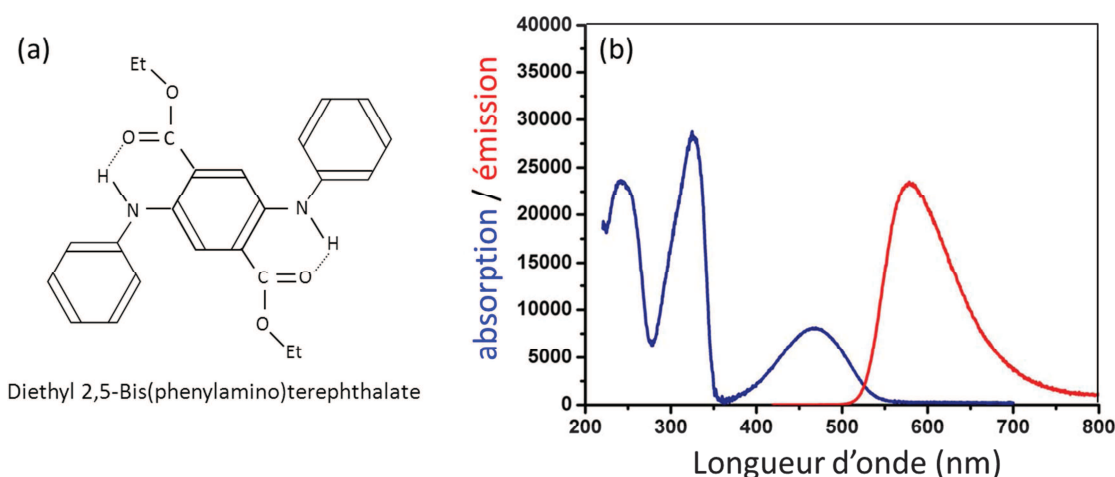


Fig 6.1 : (a) Formule semi-développée de la molécule utilisée pour la synthèse des nanofibres. (b) Spectres d'absorption et d'émission de la molécule en solution de CH_2Cl_2 (tiré de [16]).

Les nanofibres sont réalisées par mouillage d'une matrice en oxyde d'aluminium nanoporeuse [17]. On fait fondre du Diethyl 2,5-Bis(phenylamino)terephthalate solide [16] sur une membrane d'alumine présentant un arrangement régulier de pores tubulaires. Le Diethyl 2,5-Bis(phenylamino)terephthalate liquide va ainsi remplir les pores, puis se solidifier en formant des

nanofibres lors de la baisse de température. Une fois la matrice d'alumine dissoute, ces nanofibres sont filtrées, séchées puis envoyées sous forme de poudre à Orsay.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir obtenir des fibres à partir d'une grande variété de molécules organiques, car elle ne nécessite pas d'auto-organisation de ces molécules. De plus, le diamètre des nanofibres peut être ajusté en jouant sur la dimension des pores (de 50 nm à plus de 300 nm).

Le dépôt de ces nanofibres sur les échantillons est une méthode de dépôt par goutte. Les nanofibres en poudre reçues sont dispersées dans de l'eau déionisée à l'aide d'un vortexeur, ce qui permet d'obtenir une solution de nanofibres individuelles. Puis, une goutte de 20 μL est déposée et déplacée sur l'échantillon afin d'obtenir un dépôt homogène de nanofibres individuelles (fig 6.2.a). On attend ensuite l'évaporation totale de l'eau en envoyant un mince filet d'azote pour accélérer l'évaporation.

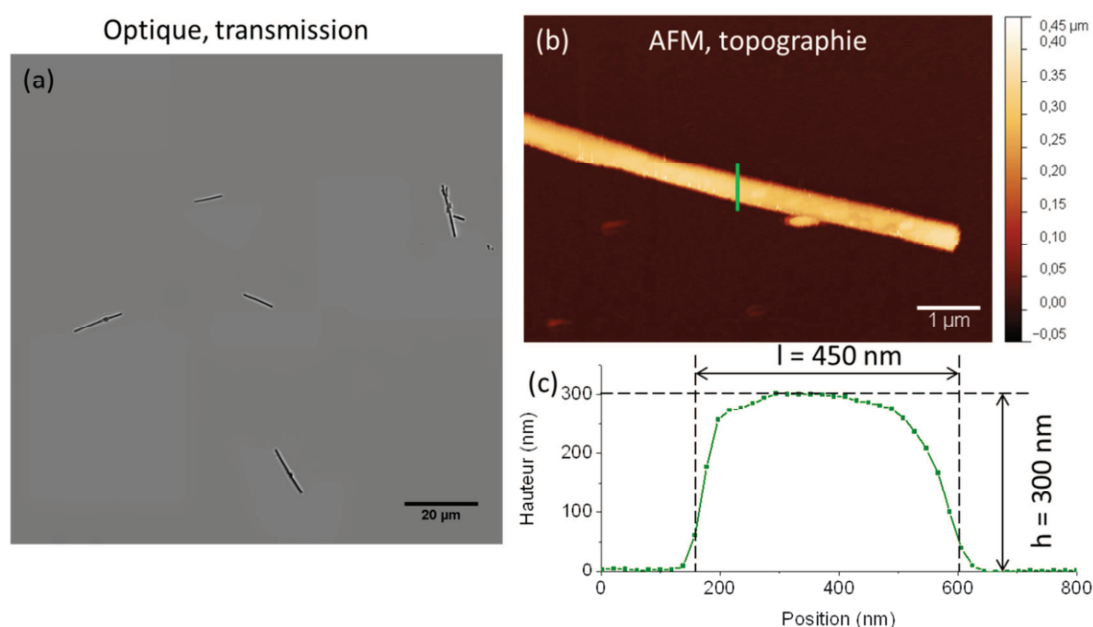


Fig 6.2 : (a) Image optique en transmission de nanofibres déposées sur un film d'or. On constate la présence de nanofibres individuelles éloignées les unes des autres. (b) Image d'une nanofibre réalisée en mode AFM tapping, et coupe correspondante (c). La largeur et la hauteur mesurées sont compatibles avec une nanofibre individuelle de 300 nm de diamètre.

Les nanofibres que nous utilisons ont un diamètre de 300 nm (fig 6.2.b et c), pour une longueur allant du micromètre à la quinzaine de micromètres. Signalons aussi que, ces nanofibres étant fluorescentes, elles sont semi-conductrices voire isolantes. Cela signifie que la pointe STM ne peut pas les imager, et peut même les endommager si elle est positionnée trop près. Le positionnement de la pointe STM sur le film métallique, par rapport à la nanofibre est donc réalisé via les images optiques, c'est-à-dire avec une précision de l'ordre de 200 nm.

6.III) Couplage entre la fluorescence des nanofibres et les plasmons de surface propagatifs du film.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au couplage entre la fluorescence d'une nanofibre avec les plasmons de surface. Les excitons de la nanofibre ne pouvant pas être excités par STM du fait du caractère isolant des nanofibres, nous allons utiliser une excitation optique.

Cette excitation optique est réalisée dans une configuration d'épifluorescence (fig 6.3). La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure X-Cite 120 à large spectre dont seule la contribution autour de 488 nm est conservée grâce à un filtre passe bande à 488/10 nm. Le faisceau d'excitation est ensuite focalisé sur l'échantillon par un objectif à immersion d'ouverture numérique 1,45. Ce même objectif sert à la collecte de la fluorescence des nanofibres.

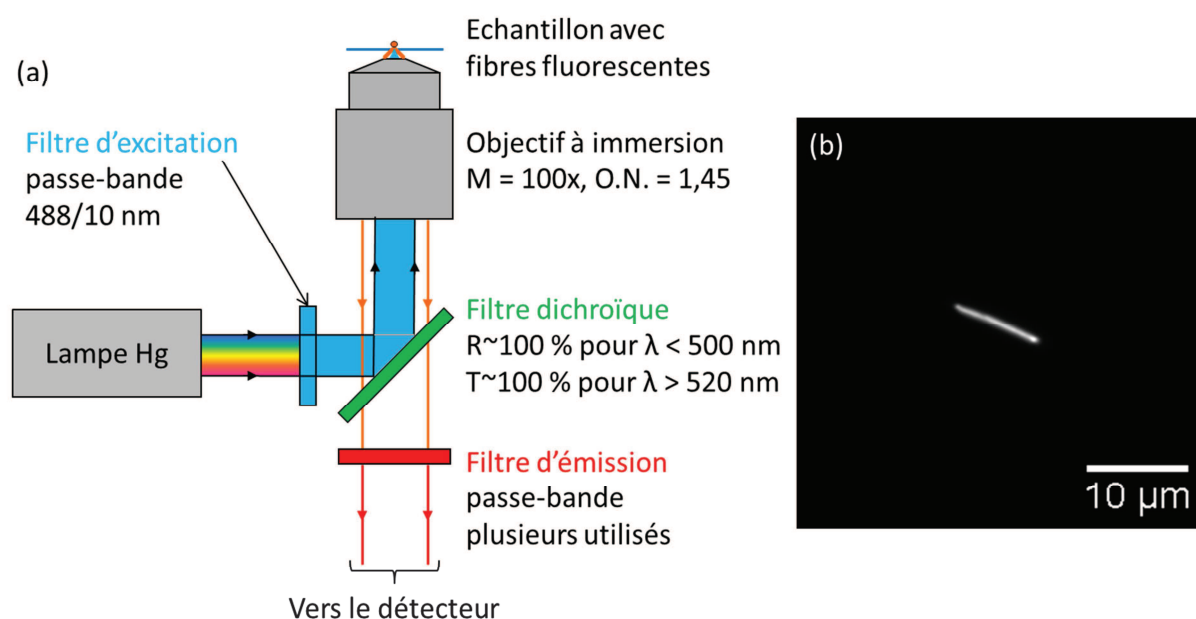


Fig 6.3 : (a) Principe de la microscopie en épifluorescence. L'émission large bande de la source (lampe Hg) traverse un filtre d'émission pour ne conserver que sa composante à 488 nm. Elle est ensuite réfléchiée par un miroir dichroïque et focalisée sur la surface à l'aide d'un objectif à immersion dans l'huile. La fluorescence des nanofibres est ensuite collectée par ce même objectif et traverse le dichroïque. Elle peut ensuite être filtrée pour ne conserver qu'une petite partie du spectre d'émission. (b) Image d'épifluorescence typique obtenue pour une nanofibre sur verre. La nanofibre étant le seul objet fluorescent à la surface de l'échantillon, elle apparaît brillante sur l'image.

6.III.A) Nanofibres déposées sur verre.

Afin de caractériser le comportement des nanofibres seules, nous avons commencé par déposer ces nanofibres sur une lamelle de verre.

Le premier résultat concerne la stabilité des nanofibres à l'air, et en particulier la résistance de ces nanofibres à la photo-oxydation. Ainsi, après 2 heures sous éclairage continu, l'intensité de fluorescence des nanofibres décroît de 30 %. Cette valeur est relativement faible, et signifie qu'au cours d'une série de mesures, qui dure au maximum 4 heures avec un éclairage uniquement lors des périodes d'acquisitions, la perte d'intensité liée au photoblanchiment peut être ignorée. Il n'est

donc pas nécessaire de travailler sous atmosphère d'azote, ce qui simplifie énormément la manipulation du microscope optique. Ainsi, la quasi-totalité des expériences présentées dans ce chapitre 6 sont réalisées à l'air. Seules les expériences de couplage entre les plasmons de surface d'un film d'argent excités par STM et les excitons des nanofibres (partie 6.IV.A) sont réalisées sous atmosphère d'azote, et ce afin de réduire au maximum la couche d'eau, donc les réactions électrochimiques, endommageant le film d'argent (cf chap.4).

Nous avons étudié la distribution angulaire de la lumière émise par la nanofibre seule en fonction de la longueur d'onde. Pour ce faire, on enregistre le plan de Fourier en mettant différents filtres d'émission passe bande à bande étroite. Les résultats sont présentés sur la fig 6.4.

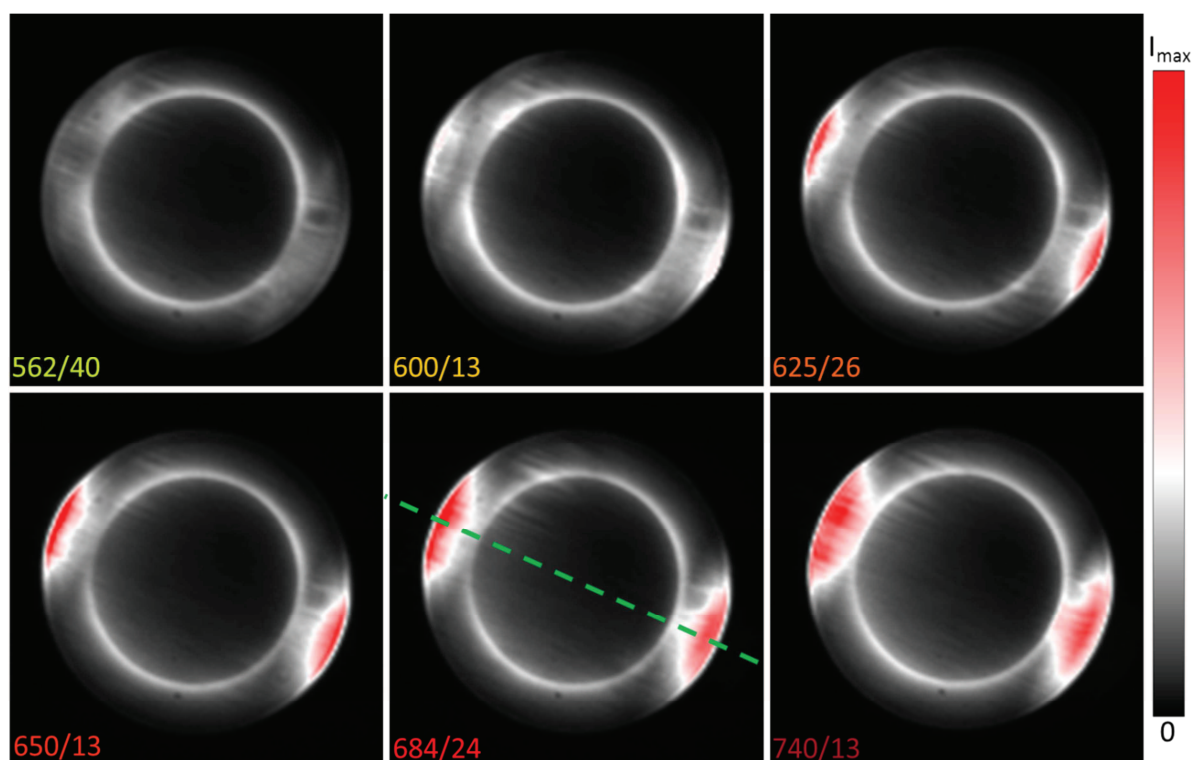


Fig 6.4 : Plans de Fourier à différentes longueurs d'ondes obtenus lors de l'excitation optique d'une nanofibre individuelle (fig 6.3.b) déposée sur verre (images en fausses couleurs, normalisées sur l'intensité de l'émission à l'angle critique). La longueur d'onde centrale ainsi que la bande passante des filtres d'émission utilisés est indiquée en bas à gauche de chaque image. L'axe de la nanofibre est repéré par la ligne verte sur l'image enregistrée avec le filtre à 684 nm. L'anneau à l'angle critique (blanc) est typique de l'émission d'un dipôle proche d'une interface. L'émission aux grands angles (rouge) est attribuée à des modes photoniques guidés dans la nanofibre.

Sur ces images du plan du Fourier, on peut observer deux contributions. La première est une émission quasi isotrope (anneau) à l'angle critique. Cette émission correspond à ce qui est attendu pour un émetteur dipolaire à proximité d'une interface pour lequel l'émission de lumière a lieu préférentiellement à l'angle critique [18]–[20].

On observe aussi une émission anisotrope aux grands angles, présente uniquement dans l'axe de la nanofibre. Il s'agit donc probablement d'une émission liée à des modes guidés au sein de

la nanofibre. Cependant, l'indice optique de la nanofibre étant relativement élevé ($n_{\text{molécule}} = 1,63$, [21]), les modes guidés qu'elle supporte peuvent avoir un indice supérieur à l'ouverture numérique maximale de notre objectif. Il ne nous est donc pas possible de mesurer précisément l'indice effectif de ces modes.

On note cependant qu'à mesure que la longueur d'onde augmente, cette émission anisotrope semble se rapprocher de l'anneau central. Ceci est toujours cohérent avec le comportement attendu pour un mode guidé. En effet, le diamètre de la fibre étant inférieur à la longueur d'onde, plus la longueur d'onde augmente, plus le mode s'étend en dehors de la fibre. A basse longueur d'onde, le mode « voit » donc principalement le cœur de la nanofibre d'indice élevé. A longueur d'onde plus élevée, il « voit » à la fois le cœur de la nanofibre, et l'air environnant d'indice plus faible, et il en résulte une diminution de l'indice effectif du mode.

6.III.B) Nanofibres déposées sur un film d'or.

Nous voulons maintenant étudier plus en détail le couplage de la fluorescence de la nanofibre aux plasmons de surface d'un film métallique. Comme pour les expériences réalisées avec les nanofibres sur verre (cf partie précédente), nous devons illuminer les nanofibres en configuration d'épifluorescence avec une source filtrée à 488 nm. Et afin de pouvoir détecter les plasmons de surface propagatifs, nous devons utiliser un objectif à grande ouverture numérique.

Or, dans cette configuration, on se retrouve dans un cas où la lumière incidente, dans le verre, peut arriver sur l'échantillon avec un angle supérieur à l'angle critique. On est donc a priori dans une situation où il est possible de coupler directement la lumière incidente en plasmons propagatifs sans devoir passer par les excitons et la fluorescence de la nanofibre.

Un moyen de supprimer cette possibilité d'excitation directe consiste à utiliser un métal qui ne peut pas porter de plasmons propagatifs à la longueur d'onde d'excitation de 488 ± 5 nm. Pour cette raison, nous avons déposé les nanofibres sur un film d'or.

Comme dans la partie précédente, nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde d'émission sur la distribution spatiale et angulaire de la lumière émise. Les résultats obtenus dans le plan réel et dans le plan de Fourier sont présentés en figures 6.5 et 6.8 respectivement.

Tout d'abord, dans le plan réel, on remarque que, contrairement au cas des nanofibres sur verre, on détecte une émission de lumière jusqu'à plusieurs micromètres de la fibre. Si on s'intéresse à l'évolution de l'intensité selon un axe perpendiculaire à la nanofibre (ligne bleue en pointillées sur la figure 6.5), on constate qu'elle décroît exponentiellement avec la distance à la nanofibre (fig 6.6 a). On note aussi que cette longueur de décroissance augmente avec la longueur d'onde, ce qui est typiquement le comportement attendu pour des plasmons de surfaces propagatifs. On trouve d'ailleurs un très bon accord entre la distance de propagation attendue pour un film d'or de 50 nm d'épaisseur [22, pp. 120–122] et la mesure expérimentale (fig 6.6b), ce qui indique que cette émission provient des pertes radiatives des plasmons de surface propagatifs du film, excités par la nanofibre.

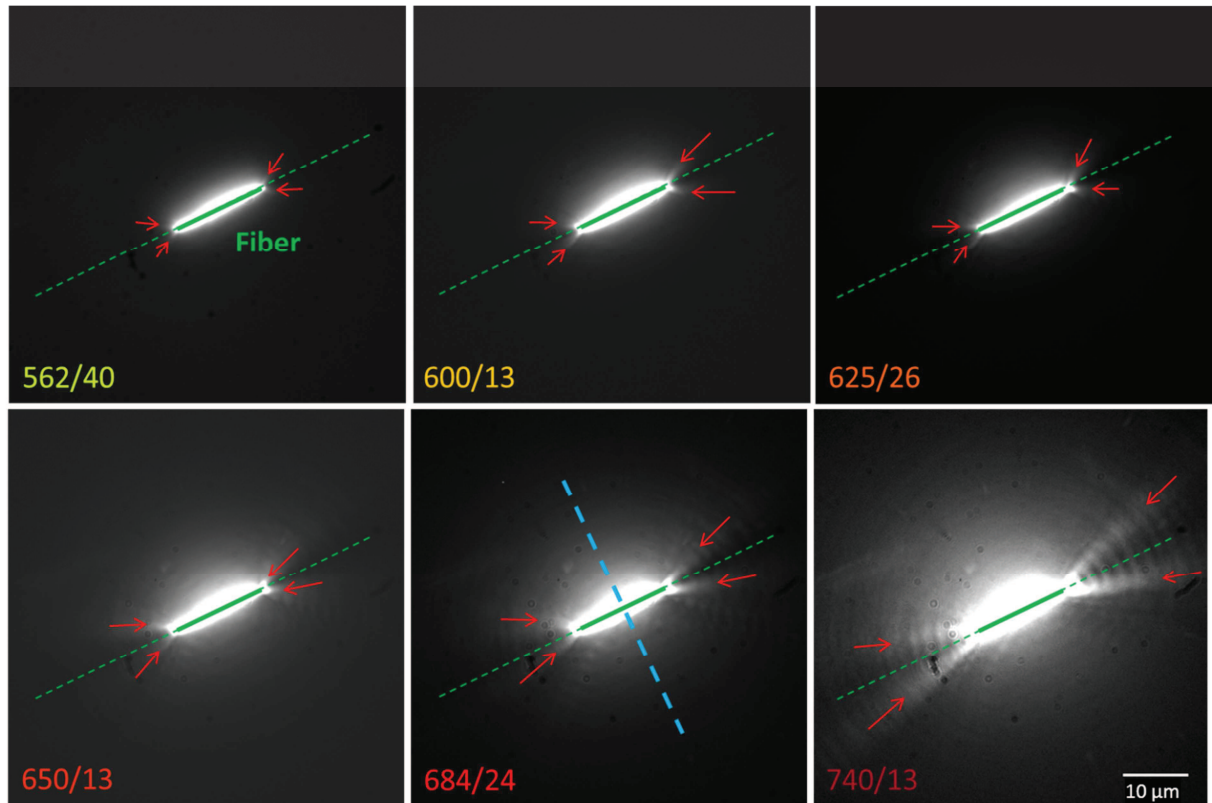


Fig 6.5 : Distribution spatiale à différentes longueurs d'ondes obtenue lors de l'excitation optique d'une nanofibre individuelle déposée sur un film d'or. La longueur d'onde centrale ainsi que la bande passante des filtres d'émission utilisés est indiquée en bas à gauche de chaque image. La position de la nanofibre est repérée par la ligne verte pleine, et son axe est indiqué par la ligne pointillée. On note la présence de directions d'émission privilégiées des plasmons de surface repérées par les flèches rouges. La ligne pointillée bleue sur l'image à 684 nm indique la position de la coupe présentée en figure 6.6

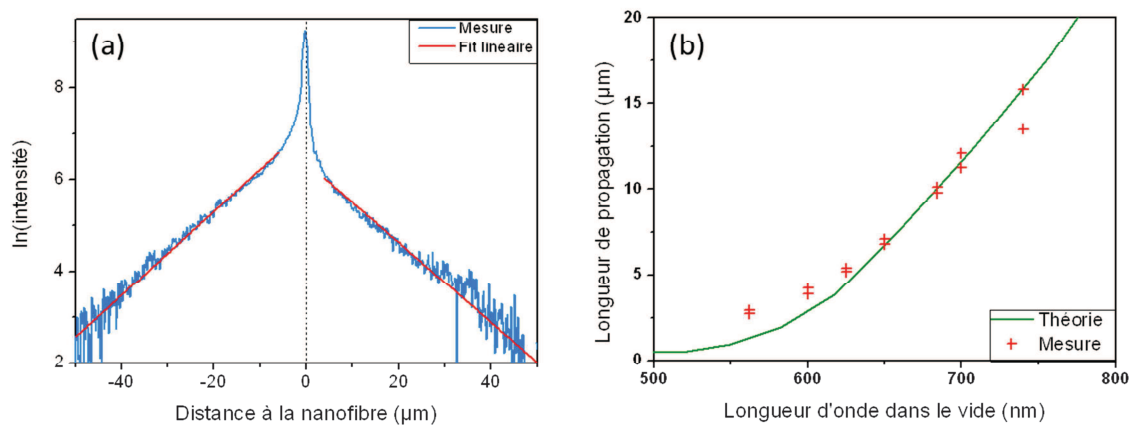


Fig 6.6 : (a) Evolution du logarithme népérien de l'intensité en fonction de la distance à la nanofibre (courbe bleue) pour une longueur d'onde de 684 nm mettant en évidence la décroissance exponentielle de l'intensité. La pente de la droite obtenue (courbe rouge) permet de remonter à la longueur de propagation des plasmons excités (b, croix rouges). L'évolution de la longueur de propagation mesurée colle bien avec la longueur de propagation attendue pour les plasmons de surface d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur (b, courbe verte) [22, pp. 120–122].

A priori, même sur film d'or, ces plasmons peuvent être excités de deux manières :

- soit la nanofibre agit comme un défaut à la surface ce qui permet un couplage efficace de la lumière incidente en plasmons [23]. En effet, même si la source est filtrée grâce à un filtre d'excitation passe bande à 488 ± 5 nm, sa transmittivité n'est pas rigoureusement nulle hors de cette plage. Il est donc possible que de la lumière à 600 ou 700 nm atteigne le film d'or et se couple. Dans ce cas, les plasmons auront une signature spectrale proche du spectre d'émission de la lampe à mercure utilisée, donc un spectre de raies.

- soit la fluorescence de la nanofibre, située à même le film d'or, se couple aux plasmons propagatifs. Dans ce cas, le spectre des plasmons sera comparable au spectre d'émission d'une nanofibre, c'est-à-dire large bande, avec un maximum vers 600 nm.

Pour déterminer lequel des deux phénomènes est prépondérant, nous avons enregistré le spectre de ces plasmons de surface propagatifs à quelques micromètres de la nanofibre. (fig 6.7). Le spectre des plasmons de surface propagatifs obtenu (courbe rouge) est très similaire au spectre de fluorescence des nanofibres (courbe bleue). De plus, il ne présente pas les raies caractéristiques d'une lampe à mercure. On peut donc affirmer que ces plasmons de surface ont été excités par l'intermédiaire de la fluorescence, donc des excitons, de la nanofibre.

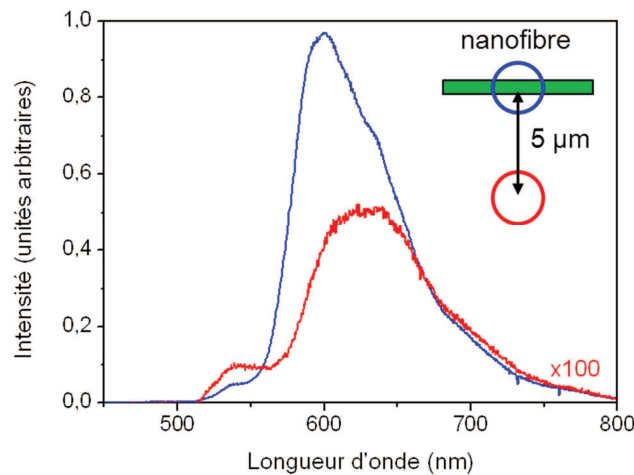


Fig 6.7 : Spectre d'émission d'une nanofibre sur or (courbe bleue), et spectre des plasmons mesurés à $5 \mu\text{m}$ de la fibre, dans une direction perpendiculaire à son axe (courbe rouge). Les deux spectres sont très similaires, ce qui signifie que c'est la fluorescence de la nanofibre qui en est à l'origine. L'apparent décalage vers le rouge visible entre le spectre de fluorescence de la nanofibre et le spectre des plasmons de surface propagatifs à $5 \mu\text{m}$ de la nanofibre est lié aux pertes par absorption des plasmons dans le métal, plus importantes pour le bleu que pour le rouge.

On peut aussi remarquer dans les images du plan réel que l'excitation de plasmons de surfaces n'est pas isotrope. Ainsi, il n'y a presque pas de plasmons excités dans l'axe de la nanofibre, ce qui peut sembler étonnant étant donné que dans le cas des nanofibres sur verre, nous avons un mode guidé avec une émission privilégiée dans l'axe de la nanofibre.

Ensuite, on peut observer une émission en forme de V, symétrique par rapport à l'axe de la nanofibre (repérée par les flèches rouges sur la fig 6.5). Le couplage entre la nanofibre et les plasmons propagatifs du film d'or est donc optimal selon un angle bien défini par rapport à l'axe de la nanofibre. Des mesures sur plusieurs nanofibres montrent que cet angle de couplage ne dépend pas ou peu (variations dans l'incertitude de mesure) de la longueur de la fibre dans la gamme étudiée (longueur de 5 à 10 μm). Par contre, il tend à augmenter lorsque la longueur d'onde diminue (fig 6.8).

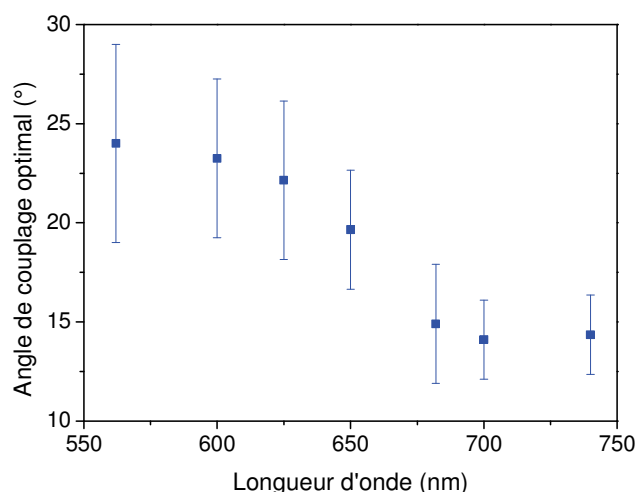


Fig 6.8 : Evolution de l'angle de couplage optimal de la nanofibre avec les plasmons de surface propagatifs. Cet angle ne dépend pas de la longueur de la nanofibre, mais augmente quand la longueur d'onde diminue, passant de 14° à 740 nm à 24° à 562 nm.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence de cette émission en V. Il peut s'agir soit d'un angle d'émission particulier permettant de satisfaire les règles de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde lors du passage de la nanofibre vers l'extérieur (film d'or ou air). Ou bien il s'agit d'un phénomène du type diffraction, le diamètre de la nanofibre étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. Nous reviendrons sur ce point plus tard dans ce chapitre (partie 6.IV.B), à la lumière d'autres résultats expérimentaux.

Dans le plan de Fourier (fig 6.9), on observe une émission presque isotrope (anneau) à un angle légèrement supérieur à l'angle critique ($k_{//}/k_0$ entre 1,02 et 1,06). L'évolution du diamètre de cet anneau est reportée figure (fig 6.10) et comparée au diamètre attendu pour des plasmons de surface d'un film de 50 nm d'or (cf chapitre 1). Le bon accord entre la théorie et la mesure indique que cet anneau correspond à l'émission par fuites radiatives des plasmons de surface, ce qui confirme le couplage de la fluorescence de la nanofibre en plasmons de surface.

Si on regarde plus attentivement la portion de l'anneau située dans l'axe de la nanofibre, on peut s'apercevoir qu'elle correspond à un minimum d'intensité, et ce quelle que soit la longueur d'onde. Cette observation est cohérente avec le fait que nous n'avons pas de plasmons se propageant dans l'axe de la nanofibre dans le plan réel (fig 6.5).

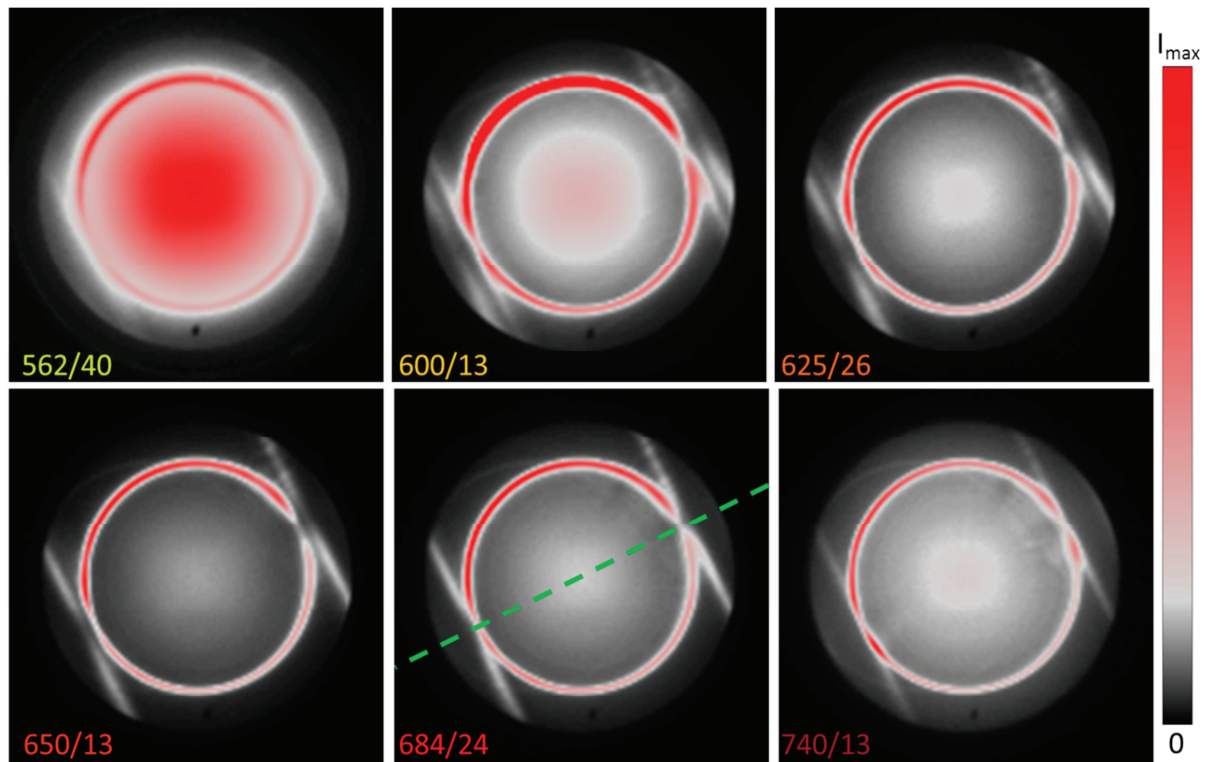


Fig 6.9: Plans de Fourier à différentes longueurs d'onde obtenus lors de l'excitation optique d'une nanofibre individuelle déposée sur film d'or (images en fausses couleurs). Les images ont été normalisées afin que le (ou les) modes guidés soient visibles. La longueur d'onde centrale ainsi que la bande passante des filtres d'émission utilisés est indiquée en bas à gauche de chaque image. L'axe de la nanofibre est repéré par la ligne verte sur l'image enregistrée avec le filtre à 684 nm. L'anneau (rouge) est situé à l'angle d'émission des plasmons ($k_{sp}/k_0 \sim 1,04$). On notera d'ailleurs la présence d'un minimum dans cet anneau situé dans l'axe de la nanofibre. Les lignes perpendiculaires à l'axe de la nanofibre (blanches) sont attribuées à des modes plasmoniques guidés par la nanofibre. La présence de deux lignes distinctes sur les figures à 600 et 625 nm indique la coexistence de deux modes guidés distincts.

La présence d'une intensité élevée aux petits angles (centre de l'image) est liée à la configuration du système. En effet, l'excitation arrive selon une grande variété d'angles d'incidence (de 0 à 72 °) sur le film d'or. Or, sous incidence normale (0°) à 488 nm, un film d'or de 50 nm d'épaisseur réfléchit 30 % de la lumière incidente, et n'en transmet que 13%. On a donc un fort signal parasite aux petits angles venant de la lumière à 488 nm qui n'est pas totalement coupée par le filtre d'émission, associée à un signal utile (plasmons + mode guidé) plutôt faible du fait que peu de puissance atteint la nanofibre.

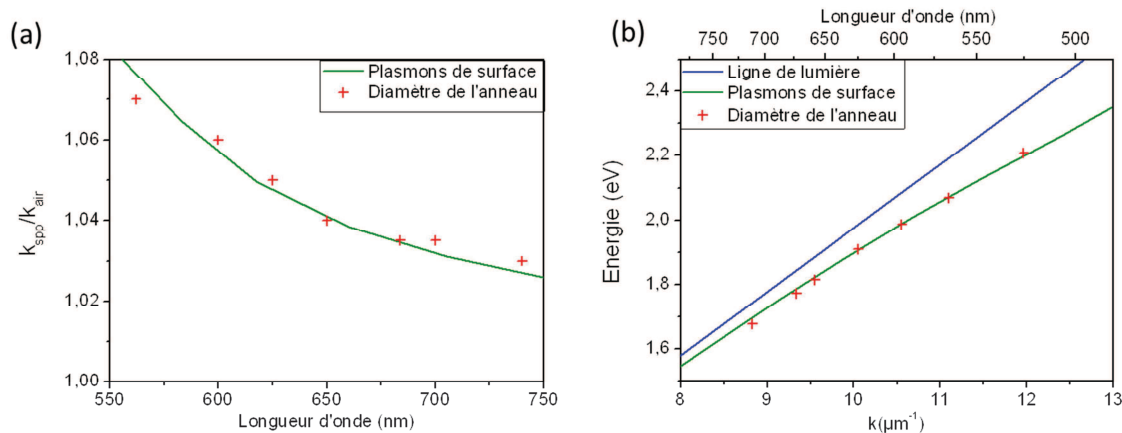


Fig 6.10: (a) Evolution du diamètre de l'anneau dans le plan de Fourier en fonction de la longueur d'onde (croix rouges), et diamètre attendu pour les plasmons de surface d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur (courbe verte). On note le très bon accord entre le diamètre de l'anneau mesuré et l'évolution prévue par la théorie (cf Chap 1). A partir de ces données, on peut reconstruire le diagramme de dispersion des plasmons à une interface air/métal (b, croix rouges et courbe verte) dans le domaine du visible. La ligne de lumière (dispersion d'un photon dans l'air) est repérée par la droite bleue.

La seconde caractéristique visible sur ces plans de Fourier est la présence d'une (à 740, 684 et 650 nm) ou de deux (à 625 et 600 nm) lignes perpendiculaires à l'axe de la nanofibre. Ces lignes se situent au-delà de l'anneau des plasmons ce qui indique une émission aux très grands angles.

La présence d'une ligne dans l'espace de Fourier indique que l'on a une émission dont la composante du vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} à l'axe de la nanofibre est bien définie. D'autre part, le fait que, dans la direction perpendiculaire à l'axe de la nanofibre, l'émission soit délocalisée dans l'espace de Fourier signifie qu'elle est très localisée dans l'espace réel. Cela indique donc l'existence de modes guidés par la nanofibre organique [5], [7]. Ces modes se propagent le long de la nanofibre selon le vecteur d'onde k_{\parallel} , mais ils sont confinés à la nanofibre dans la direction perpendiculaire.

En repérant la position de ces lignes dans l'espace de Fourier, on obtient directement l'indice effectif du mode guidé et on peut suivre son évolution en fonction de la longueur d'onde (fig 6.11.a). On remarque que, comme le laissait prévoir la présence de deux lignes sur les images enregistrées à 600 et 625 nm de la figure 6.8, il s'agit de deux familles de modes, l'un étant présent quel que soit la longueur d'onde, et l'autre ayant une fréquence de coupure comprise entre 625 et 650 nm.

De plus, on note que la courbe de dispersion de ces modes (fig 6.10.b) est, aux basses énergies ($\sim 1,6$ eV pour le mode fondamental, ~ 2 eV pour le mode excité), tangente à la courbe de dispersion des plasmons de surface. On peut donc supposer qu'il s'agit de modes guidés plasmoniques, c'est-à-dire de polarisation quasi-TM, et présentant une intensité maximale non pas au cœur de la nanofibre, mais à proximité immédiate du film d'or [24].

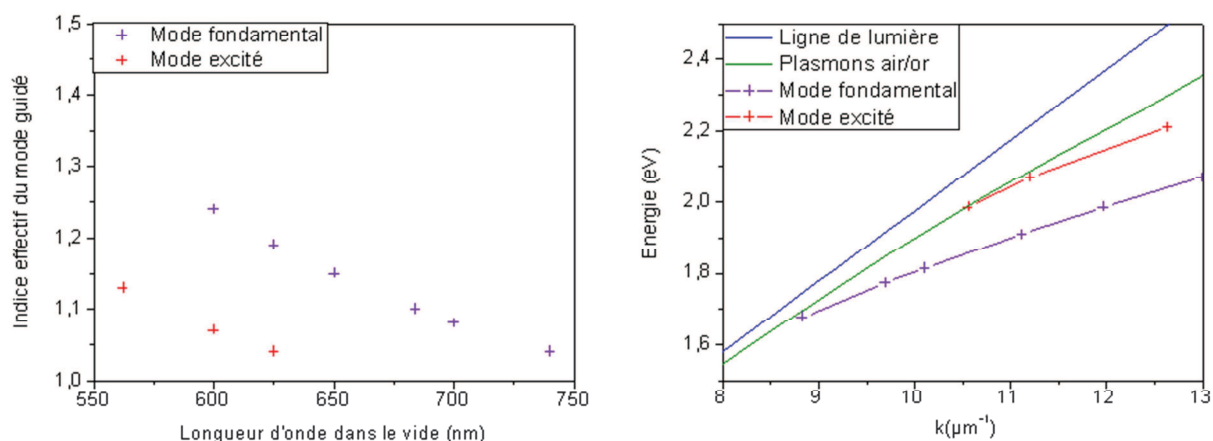


Fig 6.11 : (a) Evolution de la position des modes guidés dans le plan de Fourier. On remarque que les points de mesurent s'alignent selon deux lignes repérées par des points violets et rouges, ce qui signifie que deux modes coexistent au sein de la nanofibre. Le premier mode, fondamental, existe à toutes les longueurs d'onde, alors que le second, excité, présente une coupure vers 650 nm. (b) courbe de dispersion de ces modes guidés (violet, rouge) par rapport au mode plasmonique de film (vert) et au cône de lumière de l'air (bleu)

On peut aller un peu plus loin dans l'identification des modes en modélisant notre nanofibre sur or. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel MEEP [25] qui utilise la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite Domain Time Difference en anglais) pour résoudre les équations de Maxwell. La nanofibre est représentée par un cylindre diélectrique d'indice 1,63 et de 300 nm de diamètre déposé sur un film de 50 nm d'or (Longueur 5 μm). La fluorescence d'une des molécules de la nanofibre est modélisée par un dipôle inclus à l'intérieur de ce cylindre diélectrique, et on regarde l'évolution de la distribution spatiale du champ électromagnétique loin ($> 2 \mu\text{m}$) de ce dipôle. En figure 6.12, on a représenté l'intensité du champ électromagnétique à un instant donné selon un plan perpendiculaire à la nanofibre pour deux longueurs d'onde (600 et 700 nm) d'émission du dipôle.

Le premier résultat intéressant est un comportement différent entre 700 nm et 600 nm. Ainsi, à 700 nm (fig 6.12.a), seul un mode guidé est excitable au sein de la nanofibre. Ce mode se caractérise par un champ électrique concentré au niveau du contact entre la nanofibre et le film d'or et est polarisé TM ce qui soutient l'idée qu'il s'agit bien d'un mode guidé plasmonique. D'autre part, le vecteur champ électrique garde la même orientation sur toute la hauteur de la nanofibre. On peut donc considérer que ce mode plasmonique fondamental est un mode hybride entre le mode photonique guidé LP01¹ (LP = Linearly Polarized) de la nanofibre organique et le mode plasmonique du film d'or.

Lors de l'excitation à 600 nm maintenant, on peut observer un phénomène de battement entre deux modes au sein de la nanofibre. Le premier mode (fig 6.12.c) est comparable à celui déjà observé avec l'excitation à 700 nm, à savoir un mode hybride plasmonique LP01. Le second mode (fig 6.12.d) se caractérise quant à lui par une intensité du champ électrique concentrée en deux endroits.

¹ Pour les dénominations des modes photoniques d'une fibre optique, on peut se référer au site web : http://www.rp-photonics.com/multimode_fibers.html

Tout comme pour le premier mode, il présente un maximum d'intensité au niveau du contact entre la nanofibre et le film d'or. Mais on observe aussi un second maximum local au sommet de la nanofibre et une intensité nulle au centre de la fibre. Si on s'intéresse à la direction du champ électrique au sein de la nanofibre, on s'aperçoit que celui-ci change de sens entre le haut et le bas de la nanofibre. On peut donc considérer qu'il s'agit d'un mode plasmonique hybride entre le mode photonique guidé LP11¹ de la nanofibre et le mode plasmonique du film.

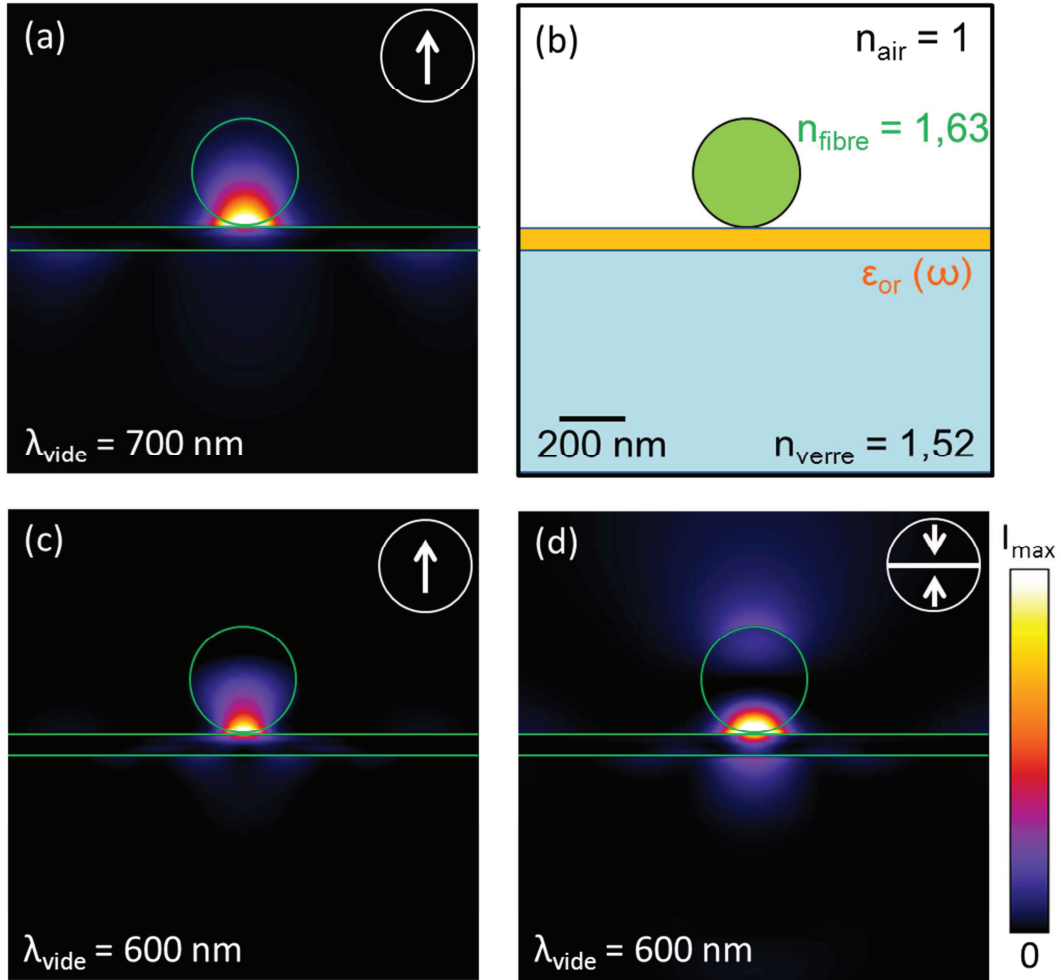


Fig 6.12 : Résultats de la simulation par la méthode des éléments finis. La nanofibre est modélisée par un cylindre de 300 nm de diamètre déposé sur un film de 50 nm d'or. On place à l'intérieur de ce cylindre un dipôle oscillant qui simule l'émission d'une molécule de la nanofibre. Les images (a) à (d) sont des coupes de ce système selon un plan perpendiculaire à la nanofibre, à une distance d'un peu plus de 2 μm du dipôle exciteur. (b) Organisation générale du système indiquant les différents indices optiques utilisé lors de la simulation. La permittivité diélectrique de l'or est estimée par un modèle de Drude Lorentz [26]. (a), (c) et (d) Distribution du carré du vecteur déplacement $|\vec{D}|^2$ selon un plan perpendiculaire à la nanofibre. La position de la nanofibre et du film d'or sont repérés par les lignes vertes. Le cercle blanc en haut à droite indique la direction du champ \vec{E} au sein de la nanofibre. (a) Mode hybride plasmonique LP01 (fondamental) obtenu lors de l'excitation par un dipôle émettant à une longueur d'onde dans le vide de 700 nm. (c) Modes hybrides plasmonique quasi-LP01 (fondamental) et (d) quasi-LP11 (excité) obtenu lors de l'excitation par un dipôle émettant à une longueur d'onde de 600 nm. Les deux modes étant excités simultanément au sein de la nanofibre, il n'est pas possible d'obtenir la distribution exacte du champ pour chacun des modes, mais juste une distribution approchante. Les coupes c et d sont donc obtenus à des positions différentes le long de la nanofibre. Pour la coupe du mode LP01 (c), on a choisi un minimum du mode LP11 (d), et réciproquement.

6.IV) Excitation des plasmons de surface par STM, interactions avec les nanofibres.

6.IV.A) Couplage entre les plasmons de surface excités par STM et les excitons des nanofibres.

Pour les expériences qui suivent, des nanofibres sont déposées sur un film d'or ou d'argent, et on utilise la pointe STM pour exciter des plasmons de surface sur le film. On va s'intéresser particulièrement à la possibilité de coupler les plasmons de surface énergétiques du film excités par STM aux excitons des nanofibres afin d'activer la fluorescence des nanofibres.

Comme précisé dans la partie 6.II, nous avons choisi la molécule constitutive des nanofibres afin que son spectre d'absorption recouvre en partie le spectre des plasmons de surface excitables par STM. Ainsi, une partie du spectre d'absorption de la molécule se situe dans la plage 450-550 nm, mais il ne s'étend pas au-delà. Passons maintenant aux caractéristiques des plasmons de surface excitables par STM. Sur un film d'or, ces plasmons de surface présentent une intensité maximale vers 700 nm, et il est difficile de descendre en dessous de 550 nm du fait des caractéristiques physiques de l'or. Il n'est donc pas possible d'utiliser les plasmons de surface d'un film d'or si on souhaite exciter la fluorescence des nanofibres. Dans le cas des plasmons de surface du film d'argent (cf Chap 4), on peut assez facilement descendre jusque 450 nm, mais pour obtenir une intensité appréciable, il est nécessaire d'utiliser une pointe STM en argent. On peut donc utiliser les plasmons de surface d'un film d'argent pour essayer d'exciter la fluorescence des nanofibres.

Cependant, du fait de cette configuration avec une pointe STM en argent et un film en argent, nous nous exposons au risque de réactions électrochimiques impliquant l'argent au sein de la jonction tunnel (cf chap 4). Afin de limiter ce risque, nous allons réduire la quantité d'eau dans la jonction tunnel en travaillant sous atmosphère sèche d'azote.

La première expérience consiste à exciter avec le STM les plasmons de surface propagatifs du film d'argent (épaisseur 50 nm) et à enregistrer le spectre de la lumière émise au niveau de la nanofibre. Afin d'obtenir des résultats concluants, il faut positionner la pointe STM proche de la nanofibre. En effet, pour être en mesure d'exciter la fluorescence de la nanofibre, il faut que l'énergie des plasmons de surface atteignant la nanofibre soit suffisante. Or, ces plasmons énergétiques ont une distance de propagation assez faible même sur un film d'argent idéal de 50 nm d'épaisseur ($L_{SPP} = 7 \mu\text{m}$ à $\lambda = 500 \text{ nm}$, $4 \mu\text{m}$ à $\lambda = 450 \text{ nm}$). Pour cette raison, le spectre présenté en figure 6.13.a a été enregistré pour une distance entre la pointe et la nanofibre de $2 \mu\text{m}$.

Le spectre obtenu (en bleu sur la figure 6.13.a) est très large bande, et s'étend de 450 nm plus de 850 nm. Le point positif est que l'on détecte un signal fort entre 450 et 550 nm, donc que l'énergie des plasmons de surface excités par STM et atteignant la nanofibre est a priori suffisante pour pouvoir exciter la fluorescence de la nanofibre. Cependant, la signature spectrale de la nanofibre (courbe verte sur la figure 6.13.a) n'est pas clairement visible dans le spectre de la lumière émise au niveau de la nanofibre (spectre bleu).

Il apparaît donc que, si elle existe, la contribution de la fluorescence de la nanofibre est noyée dans le signal provenant des plasmons de surface propagatifs. Il faut donc trouver un autre moyen pour savoir s'il est possible d'exciter la fluorescence de la nanofibre à l'aide des plasmons de surface excités par STM.

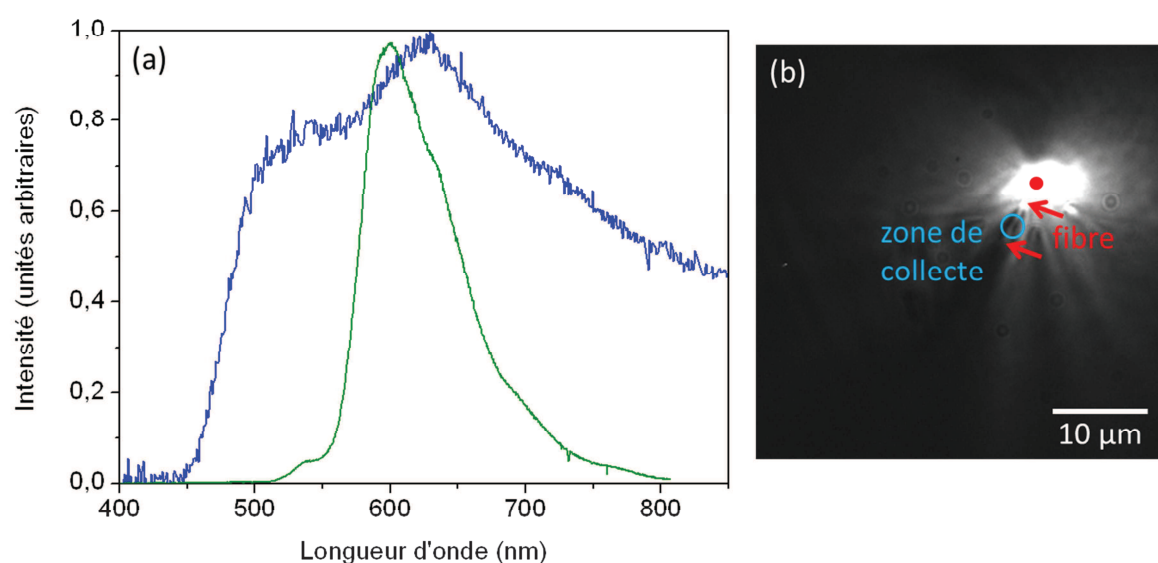


Fig 6.13 : (a) Courbe bleue : Distribution en longueur d'onde de la lumière émise au niveau d'une nanofibre individuelle de $3,7\ \mu\text{m}$ de longueur lors de l'excitation par STM des plasmons du film d'argent de $50\ \text{nm}$ d'épaisseur (tension de $-3\ \text{V}$ sur l'échantillon, courant de consigne de $1\ \text{nA}$, durée d'acquisition de 20 minutes). Le spectre de fluorescence d'une nanofibre individuelle déposée sur or et excitée à $488\ \text{nm}$ est indiqué en référence (courbe verte). (b) Image du plan réel correspondante (tension de $-3\ \text{V}$, consigne à $1\ \text{nA}$, durée d'acquisition de 5 minutes). La position de la pointe STM est indiquée par le point rouge. Les flèches rouges repèrent les extrémités de la nanofibre. La nanofibre apparaît comme une ligne brillante entourée par deux zones plus sombres créées par la diffusion dans le plan des plasmons de surface propagatifs [27, Ch. 6]. C'est la lumière provenant de cette ligne brillante, et plus précisément celle provenant de l'intérieur du cercle bleu, qui a été collectée pour enregistrer le spectre bleu de la figure 6.13.a.

Une des possibilités est de comparer le comportement de la nanofibre lorsque la pointe STM est positionnée très proche et très loin de la nanofibre. En effet, lorsque la pointe est loin de la nanofibre ($> 10\ \mu\text{m}$), ou que la tension appliquée est inférieure à $2\ \text{V}$, l'énergie des plasmons atteignant la nanofibre est trop faible pour exciter la fluorescence. La figure 6.14 présente les résultats obtenus pour une distance pointe-nanofibre de $2\ \mu\text{m}$ et de $16\ \mu\text{m}$.

On remarque que quelle que soit la distance entre la pointe STM et la nanofibre, la nanofibre apparaît brillante. L'intensité le long de la nanofibre n'est pas constante, les extrémités étant légèrement plus brillantes que son centre. Enfin, on note un effet d'ombrage à l'arrière de la nanofibre venant de la diffusion dans le plan des plasmons de surface par l'extrémité de la nanofibre. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus au cours de la thèse de Tao Wang sur la diffusion des plasmons de surface par des nanoparticules d'or [27, Ch. 6].

On a donc un comportement très similaire lorsque la pointe est proche et loin de la nanofibre. Or, dans le cas où la pointe est à $16\ \mu\text{m}$ de la nanofibre, il ne peut s'agir de fluorescence car les plasmons parvenant à atteindre la nanofibre ne sont plus assez énergétiques. Il s'agit donc plus vraisemblablement d'un phénomène de guidage des plasmons de surface par la nanofibre que nous allons examiner plus en détail dans la partie suivante (6.IV.B).

Cela ne signifie pas forcément qu'il n'y a pas fluorescence des nanofibres lorsque la pointe STM est proche de la nanofibre. Mais, si fluorescence il y a, elle est éclipsée par le guidage des plasmons par la nanofibre.

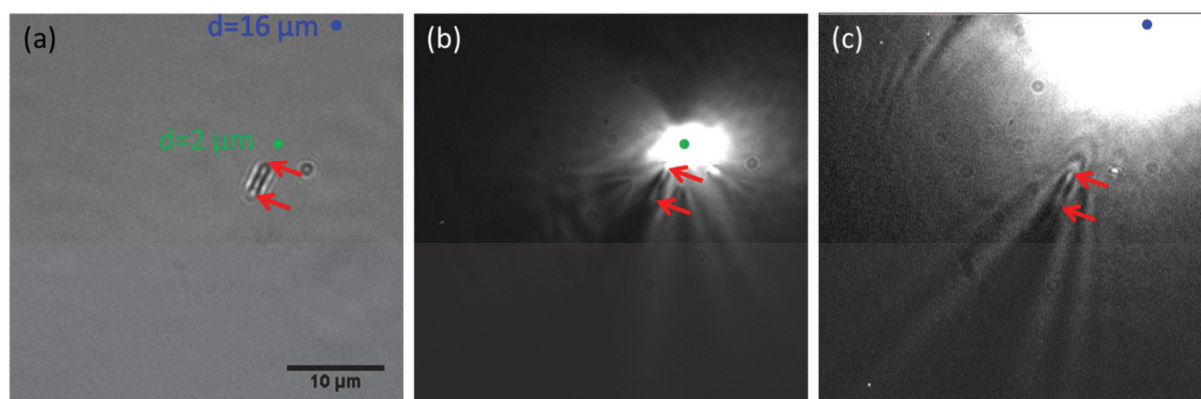


Fig 6.14 : (a) Image en transmission d'une nanofibre ($L=3,7 \mu\text{m}$, diamètre = 100 nm) déposée sur un film d'argent (épaisseur = 50 nm). (b) et (c) Distribution spatiale de la lumière émise lors de l'excitation par STM des plasmons de surface du film d'argent (tension de -3V sur l'échantillon, consigne à 1 nA) lorsque la pointe est située à $2 \mu\text{m}$ (b, acquisition 300 s) et $16 \mu\text{m}$ (c, acquisition 450 s) de la nanofibre. Les deux positions de la pointe STM des figures (b) et (c) sont indiqués par les points vert et bleu et reportées sur la figure (a). Les extrémités de la fibre repérées par les flèches rouges. On notera la grande ressemblance au niveau de la nanofibre entre les deux images.

Un moyen de mettre en évidence la présence ou non d'un phénomène de fluorescence des nanofibres, autrement dit un couplage entre plasmons de surface propagatifs et excitons, serait de disposer d'une source de plasmons de surface monochromatique ou de faible largeur spectrale dont le spectre serait limité au domaine $400 - 550 \text{ nm}$, c'est-à-dire en dehors du domaine de fluorescence des nanofibres ($550 - 750 \text{ nm}$). Et à l'heure actuelle, il n'est pas facile d'obtenir une telle source avec une excitation par STM.

6.IV.B) Couplage entre les plasmons de surface du film et les modes plasmoniques guidés des nanofibres.

Des résultats obtenus précédemment, nous avons conclu que les plasmons de surface propagatifs excités par STM se couplent à des modes plasmoniques guidés par la nanofibre. Nous avons aussi remarqué que ce guidage existait aussi lorsque la pointe STM était positionnée loin de la nanofibre (fig 6.14), donc pour des longueurs d'ondes dans le vide élevées ($> 600 \text{ nm}$). Ce ne sont donc pas les propriétés de fluorescence de la nanofibre qui entrent en jeu, mais ses propriétés diélectriques, et la nanofibre est assimilable à un simple cylindre d'indice optique élevé posé sur le film métallique. Pour étudier le couplage des plasmons de surface excités par STM aux modes guidés par la nanofibre, il n'est donc plus indispensable de travailler avec un film d'argent, et un film d'or convient parfaitement tout en étant chimiquement plus stable. Ainsi, à partir de maintenant et jusqu'à la fin de ce chapitre, nous utilisons des nanofibres déposées sur un film **d'or** de 50 nm d'épaisseur.

Dans la partie précédente, nous nous sommes limités à l'étude du cas où la pointe STM était alignée avec l'axe de la nanofibre. Les plasmons de surface propagatifs se couplant à la nanofibre avaient donc un vecteur d'onde incident parallèle à l'axe de la nanofibre. Néanmoins, on peut se demander comment varie l'efficacité du couplage entre les plasmons de surface propagatifs du film et les modes guidés de la fibre lorsque l'on éloigne la pointe STM de l'axe de la nanofibre (fig 6.15).

Sur la série d'images de la figure 6.15, on va particulièrement s'intéresser à l'intensité lumineuse émise au niveau de la nanofibre, repérée par les repères en T rouges. On constate que, lorsque la pointe STM est parfaitement alignée avec l'axe de la nanofibre (fig 6.15.a), la nanofibre apparaît très brillante et ressort nettement du signal de pertes radiatives des plasmons propagatifs du film. Le couplage entre les plasmons propagatifs du film et les modes guidés de la nanofibre est alors optimal. Puis, dès que l'on désaligne la pointe STM de l'axe de la nanofibre (fig 6.15.b), l'intensité au niveau de la nanofibre diminue. La nanofibre ne ressort du signal de pertes radiatives des plasmons propagatifs du film que grâce à l'effet d'ombrage qu'elle induit par diffusion dans le plan des plasmons propagatifs du film. Enfin, lorsque la pointe STM est encore plus éloignée (fig 6.15.c et d), la nanofibre devient sombre. Le couplage entre les plasmons du film et les modes guidés de la nanofibre est devenu quasiment inexistant.

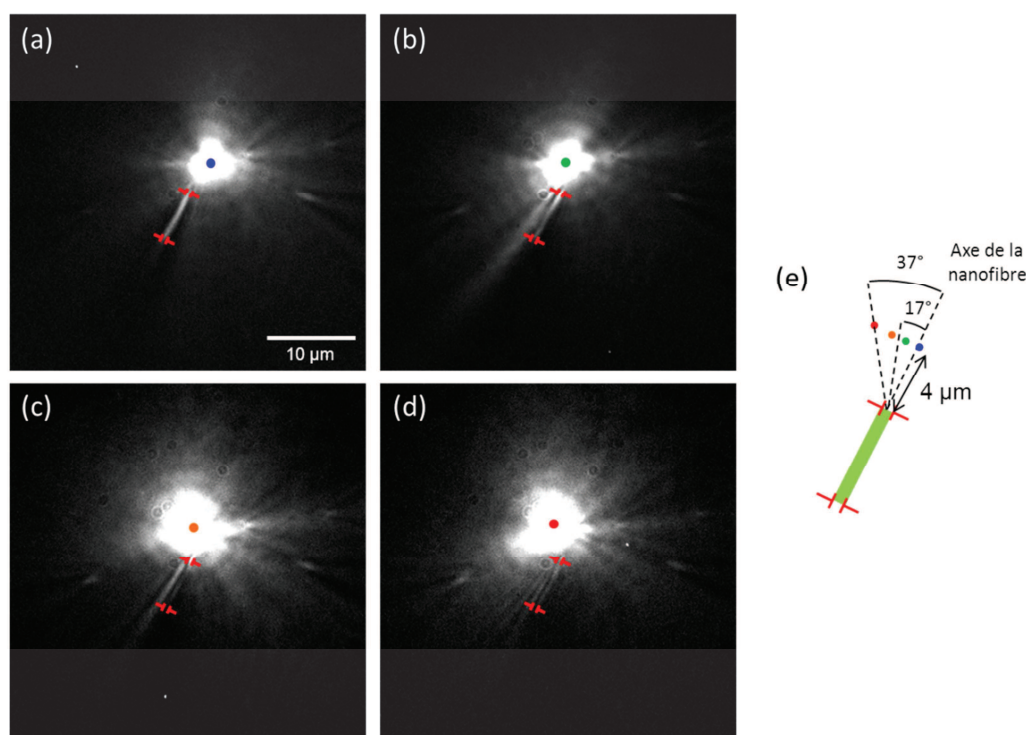


Fig 6.15 : Impact de la position de la pointe STM sur l'efficacité du couplage entre les plasmons propagatifs d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur et les modes guidés d'une nanofibre de 6,2 μm de longueur. (a) à (d) Distribution spatiale des pertes radiatives des plasmons (du film et du mode guidés) lors de l'excitation des plasmons du film à l'aide d'une pointe STM (Pointe en tungstène, tension de +2,5 V sur l'échantillon, consigne à 1 nA, durée d'acquisition de 5 minutes). (a) La pointe STM est positionnée dans l'axe de la nanofibre. (b), (c) et (d) la pointe STM est située à 1, 2 et 3 μm respectivement de l'axe de la nanofibre. Pour chacune des images, les extrémités de la nanofibre sont indiquées par les repères rouges et la position de la pointe STM par un disque coloré. (e) Schéma récapitulatif des différentes configurations, l'angle de 17° est indiqué pour comparaison avec les résultats obtenus dans la partie 6.III.B (excitation de plasmons de surface à l'aide de la fluorescence de la fibre). On notera qu'à mesure que la pointe s'éloigne de l'axe de la nanofibre, elle passe de brillante à sombre.

Un autre point intéressant est la non symétrie entre le couplage des modes guidés de la fibre en plasmons propagatifs de film (fibre \rightarrow film), et le couplage des plasmons propagatifs de film en mode guidés dans la nanofibre (film \rightarrow fibre). En effet, nous avons déjà discuté le premier cas (fibre \rightarrow film) dans la partie 6.II.B de ce chapitre, et en particulier sur la figure 6.5. Nous avons alors constaté un couplage privilégié des modes guidés de la fibre en plasmons propagatifs du film selon un angle de 14 à 20° par rapport à l'axe de la nanofibre, et une absence d'émission de plasmons propagatifs de film selon l'axe de la nanofibre.

Or, dans le second cas, lorsque les plasmons propagatifs du film arrivent selon un angle de 14 à 20° par rapport à l'axe de la nanofibre (fig 6.15.b et c), le couplage aux modes guidés de la fibre est faible. Et le couplage optimal est obtenu pour des plasmons propagatifs de film dans l'axe de la nanofibre.

Du fait de cette non-symétrie, on peut se demander (1) si l'émission de lumière au niveau de la nanofibre est bien attribuable à des modes guidés, et (2) s'il s'agit des mêmes modes guidés que ceux étudiés dans la partie 6.II.B. Pour répondre à la première question, nous avons enregistré la distribution angulaire (plan de Fourier) de la lumière émise au niveau de la nanofibre (fig 6.16.d). Pour cela, nous avons utilisé le dispositif décrit dans le chapitre 2.II.E, en ajustant l'ouverture du diaphragme pour ne conserver que la lumière provenant d'un disque d'environ 10 μm autour de la nanofibre.²

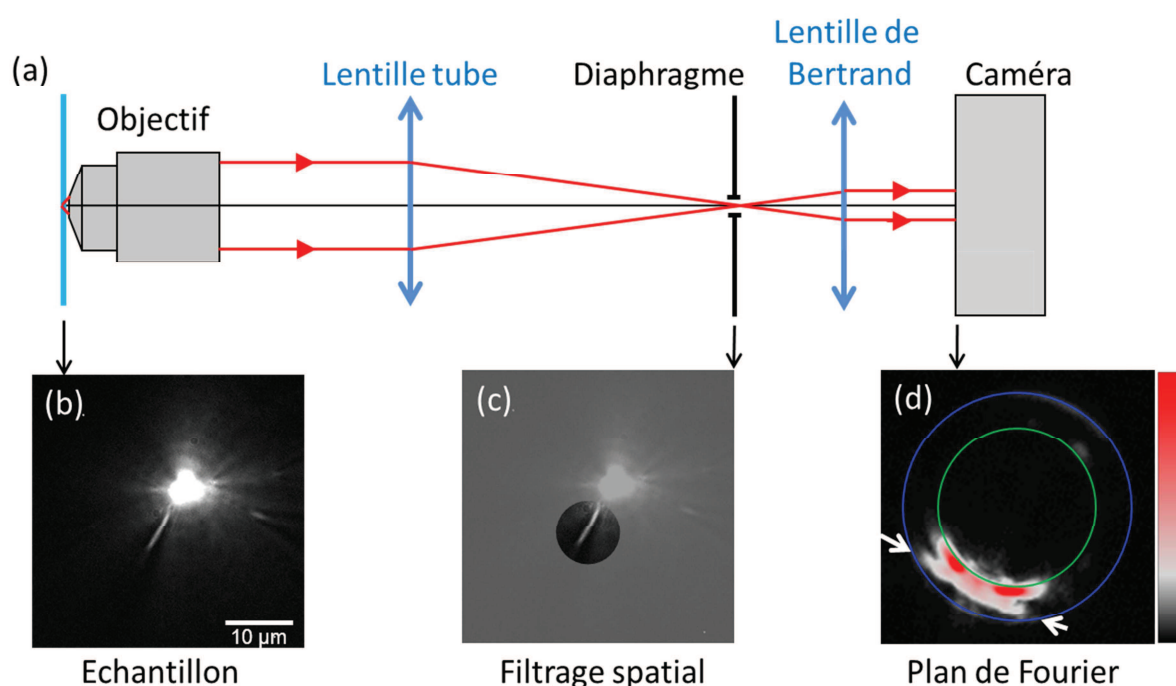


Fig 6.16 : (a) Schéma de principe du système utilisé pour enregistrer le plan de Fourier filtré (détails dans le chapitre 2.II.E). Distribution spatiale de l'intensité avant (b) et après filtrage (c). En (c), la zone grisée est bloquée par un diaphragme opaque. (d) Plan de Fourier filtré correspondant (tension de +2,5 V sur l'échantillon, consigne à 1 nA, durée d'acquisition 30 minutes). Le cercle bleu représente l'ouverture numérique de l'objectif, le cercle vert l'angle critique. Les deux flèches blanches repèrent la position du mode guidé.

² Nous verrons dans la partie 6.IV.C la nécessité d'un tel filtrage spatial

Le plan de Fourier de la figure 6.16.d se compose de deux éléments distincts :

Le premier, qui apparaît en rouge, est une portion d'anneau situé à un angle légèrement supérieur à l'angle critique. Il s'agit vraisemblablement de la contribution des fuites radiatives des plasmons de surface se propageant sur le film d'or de part et d'autre de la fibre. Ces plasmons propagatifs du film ne se sont pas couplés aux modes guidés de la nanofibre et viennent directement de la pointe STM. On observe une portion d'anneau et non un anneau complet car, du fait de la position du diaphragme par rapport à la pointe STM, seuls les plasmons propagatifs se dirigeant vers la nanofibre peuvent passer par l'ouverture du diaphragme.

On peut de plus noter que l'épaisseur de cette portion d'anneau est supérieure à celle habituellement obtenue pour les plasmons. Ceci s'explique car le diamètre de l'ouverture du diaphragme ($D \sim 10 \mu\text{m}$) est inférieure à la distance de propagation caractéristique des plasmons du film d'or ($L_{\text{SPP}} \sim 15 \mu\text{m}$). La largeur de l'anneau des plasmons dans le plan de Fourier n'est alors plus proportionnelle à $1/L_{\text{SPP}}$, mais à $1/D$.

Le second élément, qui apparaît en blanc sur la figure 6.16.d, est une ligne droite, perpendiculaire à l'axe de la nanofibre, et vérifiant la relation $k_{\parallel}/k_0 = 1,22 \pm 0,05$. Cette ligne correspond à un mode guidé par la nanofibre, et sa position est compatible avec les mesures obtenues lors de l'excitation optique des nanofibre (fig 6.11). Ceci montre que la lumière émise au niveau de la nanofibre provient bien des pertes radiatives d'un mode plasmonique guidé au sein de la nanofibre.

Pour savoir si les modes guidés mis en jeu sont les mêmes dans le cas du couplage « fibre -> film » et dans le cas du couplage « film -> fibre » de la partie 6.II.B, on peut avancer plusieurs arguments.

D'abord, étant donné les dimensions sub-longueur d'onde de la nanofibre, elle ne peut supporter qu'un nombre réduit de modes guidés. Ainsi, lors des simulations FDTD (fig 6.12), un seul mode a pu être excité à 700 nm, et deux à 600 nm, ce qui correspondait au nombre de modes détectés lors de l'excitation optique des nanofibres.

Ensuite, on peut se demander pourquoi le couplage « film -> fibre » est optimal lorsque le plasmon incident se propage dans l'axe du nanofil, alors que le couplage « fibre -> film » envoie des plasmons propagatifs selon un angle bien déterminé par rapport à cet axe. Pour expliquer cette différence, on peut rappeler que le principe de retour inverse de la lumière n'est pas toujours valable en optique ondulatoire, et en particulier dès que l'on a affaire à des objets de dimension proche de la longueur d'onde. Ainsi, dans le cas du couplage « fibre -> film » de la partie 6.II.B, on a probablement affaire à un phénomène de diffraction du ou des modes guidés à l'extrémité de la nanofibre qui donne une émission en V. Alors que le couplage « film -> fibre » est probablement lié à des problèmes d'injection du mode plasmon du film dans le guide d'onde qu'est la nanofibre. Et comme la correspondance entre la distribution du champ du mode du film et la distribution du champ du mode guidé est maximale lorsque le plasmons du film arrive dans l'axe de la nanofibre, c'est là que l'on a le couplage optimal.

Ainsi, nous pensons que les modes guidés détectés lors du couplage « fibre -> film » dans la partie 6.II.B sont bien les mêmes que ceux détectés dans cette partie lors du couplage « film -> fibre »

6.IV.C) Diffusion hors plan des plasmons de surface par les nanofibres, phénomène d'interférences dans le plan de Fourier.

En plus des modes guidés dont nous avons discuté précédemment, nous avons pu mettre en évidence un second phénomène, donnant lui aussi lieu à une série de lignes perpendiculaires à l'axe de la nanofibre dans le plan de Fourier (fig 6.18). Pour observer cette série de lignes, il ne faut plus, comme dans le cas de la figure 6.16.d, se limiter à l'imagerie du plan de Fourier de la lumière émise au niveau de la nanofibre, mais il faut imager le plan de Fourier de la lumière émise par tout l'échantillon.

Cette série de lignes, dont le nombre et la périodicité dépend de la distance entre la pointe STM et la nanofibre, est liée à un phénomène d'interférences à deux ondes. De plus, les interférences sont visibles sur toute la plage d'angles supérieurs à l'angle critique, ce qui signifie que les deux sources à l'origine de ces interférences doivent (1) émettre aux grands angles, et (2) avoir une distribution angulaire de leur émission très large. Cela exclut d'office les plasmons de surface propagatifs (émission à k_{SPP} uniquement) ainsi que les modes plasmoniques guidés de la nanofibre (émission à $k_{//} = k_{\text{mode guidé}}$ uniquement).

Un phénomène d'interférences similaire avait déjà été observé lors de l'interaction entre des plasmons de surface propagatifs excités par STM sur un film d'or, et des nanoparticules d'or de 150 nm de diamètre [27, Ch. 6] pour lesquelles il n'y a pas de mode guidé. Les deux sources à l'origine des interférences visibles dans le plan de Fourier étaient alors (1) le mode de gap plasmon localisé sous la pointe STM et (2) la diffusion hors du plan par la nanoparticule d'or des plasmons de surface propagatifs. Par analogie, on peut donc supposer que dans le cas des nanofibres déposées sur film d'or, les deux sources à l'origine des interférences sont (1) comme précédemment le mode de gap plasmon localisé sous la pointe, et (2) la diffusion hors du plan des plasmons de surface propagatifs par l'extrémité de la nanofibre la plus proche de la pointe STM (fig 6.17). En effet, la nanofibre étant un objet de dimension comparable (diamètre de 300 nm) à l'extension spatiale des plasmons de surface dans l'air (200 - 500 nm), elle peut être considérée comme un défaut qui diffuse efficacement les plasmons propagatifs hors du plan. Nous allons vérifier la validité de cette hypothèse à l'aide d'un modèle simple d'interférences à deux ondes détaillé ci-après.

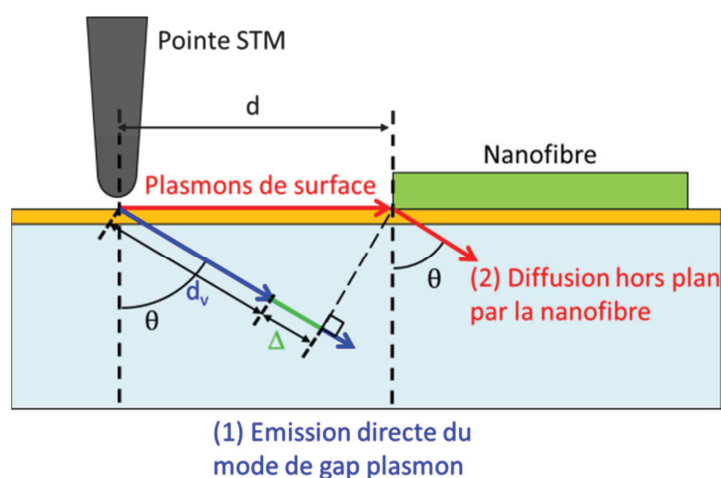


Fig 6.17 : Schéma de la situation indiquant les deux trajets que peut emprunter la lumière pour produire les interférences dans le plan de Fourier. Les différentes distances (d , d_v et Δ) utilisées pour le calcul de la différence de marche optique (formules 6.A à 6.F) sont indiquées. Leur signification est expliquée dans le texte.

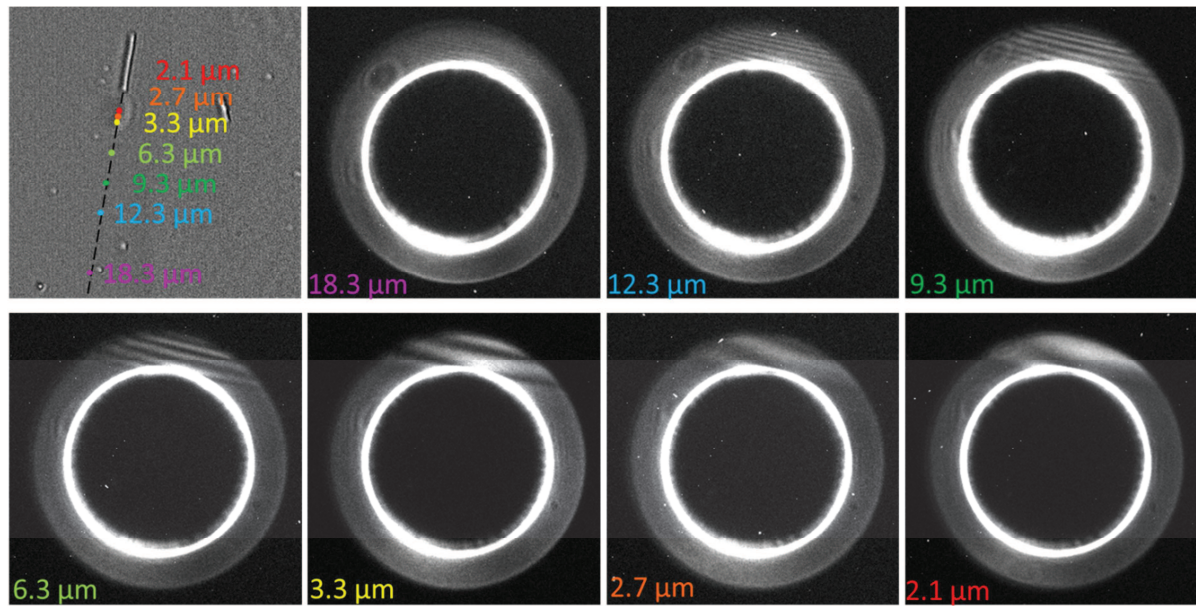


Fig 6.18 : Plans de Fourier obtenus lors de l'excitation des plasmons de surface du film d'or de 50 nm (tension de +2,5 V sur l'échantillon, consigne à 1 nA, temps d'intégration de 5 minutes) pour différentes distances entre la pointe et la surface (indiquées en bas à gauche de chaque image). Les différentes positions de la pointe STM, ainsi que la géométrie du système sont illustrées via l'image en transmission. On note la présence de lignes perpendiculaires à l'axe « pointe-nanofibre » dont la période diminue lorsque la distance entre la pointe et la nanofibre augmente. Au-delà d'une distance de 20 μm , ces lignes sont toujours visibles, mais tellement rapprochées qu'il est très difficile de les distinguer malgré la bonne résolution de notre plan de Fourier. Les images ont été obtenues sans filtre d'émission, donc on collecte toutes les longueurs d'ondes émises par l'excitation STM (550 – 950 nm)

Prenons un « photon » généré à un instant t_0 au niveau de la pointe STM. Il peut, d'après notre hypothèse, emprunter deux trajets différents avant d'atteindre la caméra CCD. Soit il part directement dans le substrat en verre par émission du mode de gap plasmon (trajet bleu de la fig 6.17), soit il commence son trajet sous forme de plasmon de surface propagatif jusqu'à la nanofibre où il est diffusé hors du plan en photon dans le substrat de verre (trajet rouge de la fig 6.17).

Les calculs qui suivent s'appuient sur le schéma de la figure 6.17. Sur ce schéma, d représente la distance de la pointe STM à la nanofibre. On note t le temps nécessaire aux plasmons de surface pour parcourir cette distance d et d_v la distance parcourue par la lumière dans le verre pendant ce temps t . On définit $\Delta(\theta)$ comme étant la distance géométrique entre le front d'onde de la lumière émise sous la pointe STM et le front d'onde de la lumière issue de la diffusion hors du plan des plasmons de surface propagatifs par la nanofibre. $\Delta(\theta)$ vérifie la relation :

$$d_v + \Delta(\theta) = d \cdot \sin(\theta) \quad (6.A)$$

La différence de chemin optique entre les deux rayons émis à l'angle θ (trajets rouge et bleu de la fig 6.17) et que nous cherchons à calculer est alors égale à $n_{\text{verre}} \cdot \Delta(\theta)$.

Comme nous connaissons l'indice optique n_{SPP} des plasmons de surface, nous pouvons calculer t:

$$t = \frac{d}{v_{SPP}} = \frac{d \cdot n_{SPP}}{c} \quad (6.B)$$

Où v_{SPP} est la vitesse de propagation des plasmons de surface et c la vitesse de la lumière dans le vide. Nous pouvons alors déterminer la distance d_v parcourue par la lumière dans le verre durant le temps t :

$$d_v = v_{verre} \cdot t = \frac{c}{n_{verre}} \cdot \frac{d \cdot n_{SPP}}{c} = d \cdot \frac{n_{SPP}}{n_{verre}} \quad (6.C)$$

soit, en injectant l'expression de d_v de la formule (6.C) dans la relation (6.A) et en réarrangeant les différents membres:

$$n_{verre} \cdot \Delta(\theta) = d (n_{verre} \cdot \sin(\theta) - n_{SPP}) \quad (6.D)$$

On a donc un déphasage d'origine géométrique entre les deux ondes, $\varphi_{géo}$, qui est égal à:

$$\varphi_{géo}(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_{verre} \cdot \Delta(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{verre} \cdot \sin(\theta) - n_{SPP}) \quad (6.E)$$

Avec λ la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

A ce déphasage géométrique doit s'ajouter un second terme φ_{dif} d'origine physique, qui permet de prendre en compte un éventuel déphasage induit lors du couplage du mode plasmon de gap localisé en plasmons de surface propagatifs sous la pointe, ou lors de la diffusion hors du plan des plasmons de surface propagatifs par la nanofibre. On peut par ailleurs supposer que ce déphasage ne va dépendre ni de la distance, ni de l'angle d'émission (au moins en première approximation).

Le déphasage total φ_{tot} entre les deux rayons est alors :

$$\varphi_{tot}(\theta) = \varphi_{géo} + \varphi_{dif} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{verre} \cdot \sin(\theta) - n_{SPP}) + \varphi_{dif} \quad (6.F)$$

Il est intéressant de noter dans la formule 6.F que la dépendance en θ du déphasage se fait uniquement par l'intermédiaire du terme $n_{verre} \cdot \sin(\theta)$. Or, c'est justement cette quantité $n_{verre} \cdot \sin(\theta)$ que l'on mesure dans le plan de Fourier (cf Chapitre 1). Dans le plan de Fourier, on obtient donc des franges³ équidistantes.

La périodicité de ces franges est calculable. Ainsi, si θ_p et θ_{p+1} sont deux angles successifs pour lesquels on a des interférences constructives, on a la relation :

$$\varphi_{tot}(\theta_{p+1}) - \varphi_{tot}(\theta_p) = 2\pi \quad (6.G)$$

³ Strictement, nous n'avons pas montré l'existence de lignes dans le plan de Fourier puisque notre calcul se limite à la direction de l'axe pointe-nanofibre. On pourrait montrer que l'on obtient bien des lignes perpendiculaire à cet axe, mais le calcul est complexe (3D) et n'apporte pas grand-chose à cette thèse. Pour se convaincre que l'on obtient bien des lignes, le lecteur peut toutefois remarquer l'analogie entre notre système et le dispositif des trous d'Young en incidence oblique. La distance entre les trous d'Young est alors la distance d entre la pointe STM et l'extrémité de la nanofibre, et l'angle d'incidence est égal à θ_{SPP} .

$$\text{Soit: } \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{\text{verre}} \cdot \sin(\theta_{p+1}) - n_{SPP}) + \varphi_{\text{dif}} - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{\text{verre}} \cdot \sin(\theta_p) - n_{SPP}) + \varphi_{\text{dif}} \right) = 2\pi$$

$$\text{Qui se simplifie en : } (n_{\text{verre}} \cdot \sin(\theta_{p+1})) - (n_{\text{verre}} \cdot \sin(\theta_p)) = \frac{\lambda}{d} \quad (6.H)$$

L'interfrange dans le plan de Fourier vaut alors λ/d , ce qui reproduit bien les mesures expérimentales (fig 6.19) si on prend d comme étant la distance entre la pointe STM et l'extrémité de la nanofibre la plus proche de la pointe STM et $\lambda = 700$ nm, c'est à dire la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission des plasmons de surface excités par STM sur film d'or.

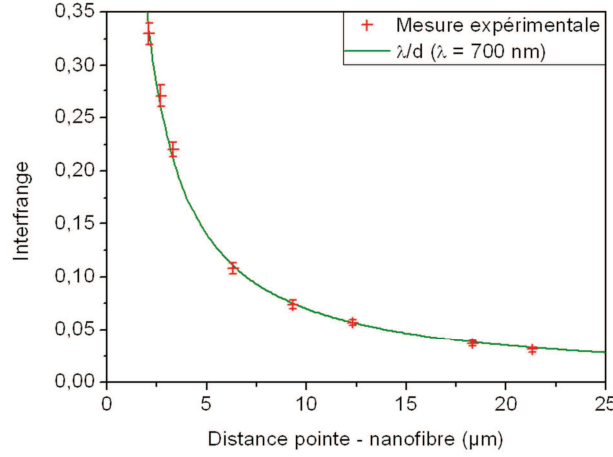


Fig 6.19 : Evolution de la périodicité des franges brillantes dans le plan de Fourier (croix rouges) et comparaison avec la formule théorique de l'interfrange (ligne verte). Le modèle d'interférences à deux ondes explique bien la périodicité des franges observées.

En reprenant la relation (6.F), on peut noter qu'il est possible de remonter au déphasage induit par les différentes diffusions. En effet, si on fixe $\theta = \theta_{SPP}$, il vient:

$$\varphi_{\text{tot}}(\theta_{SPP}) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{\text{verre}} \cdot \sin(\theta_{SPP}) - n_{SPP}) + \varphi_{\text{dif}} \quad (6.I)$$

Ce qui donne, en remplaçant $\sin(\theta_{SPP})$ par son expression:

$$\varphi_{\text{tot}}(\theta_{SPP}) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d \left(n_{\text{verre}} \cdot \frac{n_{SPP}}{n_{\text{verre}}} - n_{SPP} \right) + \varphi_{\text{dif}} = \varphi_{\text{dif}} \quad (6.J)$$

Ainsi, si on mesure l'état d'interférence de la ligne tangente à l'anneau des plasmons, on mesure directement ce déphasage φ_{dif} . Dans notre cas, cette ligne tangente est une bande sombre (fig 6.20.a), ce qui indique que φ_{dif} est proche de π , mais ne permet pas une précision de mesure optimale.

Pour améliorer cette précision, on va plutôt repérer la position des franges brillantes les plus proches de la tangente à l'anneau des plasmons. En effet, si on repère les positions $n_{\text{verre}} \cdot \sin(\theta_i)$ (avec $i = 1, 2$) de ces deux franges brillantes, on sait qu'alors que le déphasage total entre la lumière émise sous la pointe et celle provenant de la diffusion des plasmons vérifie la condition d'interférence constructive, c'est-à-dire $\varphi_{\text{tot}}(\theta_i) = 0 + p \cdot 2\pi$ avec $p \in \mathbb{Z}$. En remplaçant dans l'expression 6.F, il vient :

$$\varphi_{dif} = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{verre} \cdot \sin(\theta_i) - n_{SPP}) + p' \cdot 2\pi \text{ avec } p' \in \mathbb{Z} \quad (6.K)$$

On a reporté sur la figure 6.20.b cette quantité $-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot d (n_{verre} \cdot \sin(\theta_i) - n_{SPP})$ pour les deux franges brillantes situées de part et d'autre de l'anneau des plasmons. On obtient alors une mesure expérimentale du déphasage φ_{dif} égale à $[0,95 \pm 0,07] \pi$. Et cette valeur est bien indépendante de la distance pointe-nanofibre.

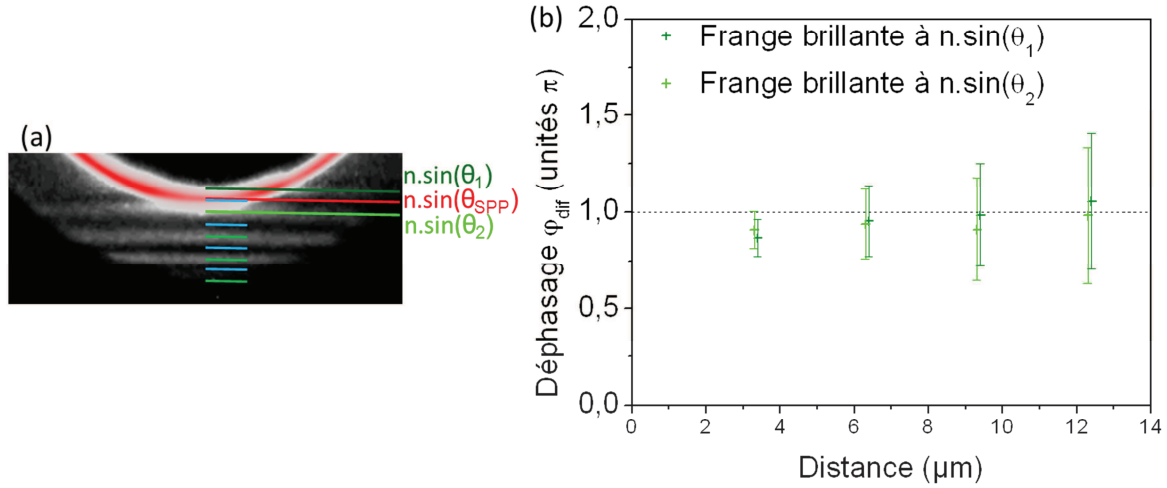


Fig 6.20 : (a) Détail de l'image 6.18 obtenue pour une distance pointe-nanofibre de 6,3 μm. La position des franges brillantes est repérée par des lignes vertes, celle des franges sombres par des lignes bleues. La tangente à l'anneau plasmon (rouge) étant bleu, le déphasage φ_{dif} est voisin de π . (b) Variation du terme de déphasage induit par les diffusions avec la distance de la pointe à la nanofibre. La mesure est effectuée en relevant la position des franges brillantes et en utilisant la formule 6.K. On peut noter que pour la gamme de distances utilisée (3 – 13 μm), ce déphasage est constant et proche de π .

L'existence même de ce phénomène d'interférences dans le plan de Fourier apporte un éclairage sur le mécanisme de l'excitation de plasmons par STM. En effet, l'interférence se produit entre l'émission du mode de gap plasmon localisé sous la pointe STM d'une part, et l'émission des plasmons de surface propagatifs diffusés hors du plan par la nanofibre d'autre part. Cela signifie que ces deux plasmons, localisés et propagatifs, sont cohérents. Autrement dit, lorsqu'un électron tunnel traverse la jonction, il excite à la fois le mode de gap plasmon localisé et les plasmons propagatifs du film.

Une autre information, sur le phénomène de diffusion hors du plan des plasmons de surface propagatifs par la nanofibre, vient de la position et du nombre de franges. Ainsi, les franges d'interférences ne sont visibles que dans la direction pointe → nanofibre (vers l'avant), et il n'y a pas de franges dans la direction opposée nanofibre → pointe (vers l'arrière). On peut avancer deux hypothèses pour justifier cette absence de franges vers l'arrière.

La première hypothèse est que la diffusion des plasmons de surface propagatifs hors du plan par la nanofibre est anisotrope, et dirigée vers l'avant. De fait, il n'y a pas d'interférences possibles vers l'arrière.

La seconde hypothèse est que, l'excitation par STM étant spectralement très large bande, son temps de cohérence n'est pas suffisant pour permettre d'observer des interférences vers l'arrière. On peut cependant exclure cette seconde hypothèse si l'on compare les images de la figure 6.18 obtenues pour des distances pointe-nanofibre de 12,3 et 2,1 μm . Ainsi, sur l'image obtenue pour une distance de 12,3 μm , on peut très distinctement observer 7 franges brillantes au-delà de la tangente à l'anneau des plasmons, ce qui signifie que le temps de cohérence de l'excitation STM est suffisamment grand [27, Ch. 5] pour que l'on puisse observer des interférences avec un déphasage supérieur ou égal à $7 \times 2\pi$. Or, avec un tel temps de cohérence, il devrait être possible de voir des franges dans tout le plan de Fourier, y compris vers l'arrière, pour des distances pointe – nanofibre faibles, ce qui n'est visiblement pas le cas ! On arrive donc à la conclusion que la diffusion des plasmons de surface propagatifs hors du plan par la nanofibre est une diffusion anisotrope, orientée vers l'avant.

6.V) Conclusion.

Nous avons démontré dans ce chapitre la possibilité d'exciter optiquement une nanofibre organique déposée sur un film métallique afin d'étudier en détail le couplage entre la fluorescence de la nanofibre, les modes plasmons guidés dans la nanofibre et les modes plasmons propagatifs du film métallique. L'excitation, via la fluorescence de la nanofibre, de deux modes plasmons guidés au sein de nos nanofibres de 300 nm de diamètre a été montrée aussi bien expérimentalement, par imagerie du plan de Fourier, que par calcul FDTD. Ces modes guidés se couplent aux plasmons propagatifs du film métallique via un phénomène de diffraction à l'extrémité de la nanofibre, mis en évidence par l'imagerie du plan réel.

Nous avons également testé l'expérience inverse qui consiste à exciter par STM les plasmons de surface propagatifs du film métallique au voisinage de la nanofibre afin d'exciter les modes plasmoniques guidés dans la nanofibre puis les excitons de la nanofibre. L'excitation de ces excitons n'a pas pu être réalisée à cause d'un désaccord entre l'énergie des plasmons de surface (trop faible et trop large bande) et les excitons de la nanofibre.

Ces expériences de couplage entre la fluorescence de la nanofibre et les plasmons de surface du film métallique (modes guidés et modes propagatifs) posent des questions intéressantes pour l'avenir. Les transferts d'énergie entre excitons et plasmons dépendant de la distance entre les molécules de la nanofibre et le film métallique, l'optimisation de ces transferts d'énergie passe par l'optimisation de la géométrie du système {nanofibre + film} dans son ensemble, par exemple en intercalant une couche isolante entre la nanofibre et le film métallique.

A plus long terme, ces questions sur l'intensité des transferts d'énergie excitons-plasmons et sur la cohérence spatiale des modes hybrides sont importantes si on veut utiliser ces systèmes pour l'amplification de plasmons [5], [13] et la réalisation de lasers à plasmons [14], [28] ou de spasers [15]

La dernière partie de ce chapitre sur la diffusion hors plan des plasmons de surface par les nanofibres, nous permis de confirmer les mesures de cohérences des plasmons de surface créés par STM réalisées par Tao Wang dans sa thèse [27, Ch. 5]. Nous avons ainsi pu montrer que le mode de gap plasmon excité sous la pointe et le mode plasmon propagatif du film métallique sont cohérents. De plus, nous avons pu démontrer que la diffusion des plasmons hors plan par une nanofibre déposée sur la surface est directionnelle.

Il serait intéressant de trouver un moyen, expérimental et/ou théorique, de déterminer précisément l'origine du déphasage de π observé lors du phénomène d'interférences entre la lumière émise sous la pointe STM et les plasmons diffusés hors du plan par la nanofibre. Car, que ce déphasage provienne du couplage entre mode de gap plasmon et plasmons propagatifs sous la pointe STM, ou d'un déphasage lors de la diffusion des plasmons de surface par la nanofibre organique, il permet de mieux comprendre soit le phénomène d'excitation de plasmon par STM, soit le phénomène de diffusion hors plan des plasmons propagatifs par des nano-objets de dimension comparable à l'extension spatiale des plasmons de surface propagatifs..

Références :

- [1] Y. Chowdhury, "Plasmonic Waveguides: Design and Comparative Study," 2011.
- [2] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, "Plasmonics beyond the diffraction limit," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 2, pp. 83–91, Feb. 2010.
- [3] V. J. Sorger, R. F. Oulton, R.-M. Ma, and X. Zhang, "Toward integrated plasmonic circuits," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 08, pp. 728–738, Aug. 2012.
- [4] J. Grandidier, S. Massenot, G. des Francs, A. Bouhelier, J.-C. Weeber, L. Markey, A. Dereux, J. Renger, M. González, and R. Quidant, "Dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides: Figures of merit and mode characterization by image and Fourier plane leakage microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 24, Dec. 2008.
- [5] J. Grandidier, "Guide plasmonique polymère-métal: composants passifs et actifs pour la photonique intégrée," Université de Bourgogne, 2009.
- [6] T. Holmgaard, Z. Chen, S. I. Bozhevolnyi, L. Markey, and A. Dereux, "Dielectric-loaded plasmonic waveguide-ring resonators," *Opt. Express*, vol. 17, no. 4, pp. 2968–2975, février 2009.
- [7] L. Tavares, J. Kjelstrup-Hansen, and H.-G. Rubahn, "Efficient Roll-On Transfer Technique for Well-Aligned Organic Nanofibers," *Small*, p. n/a–n/a, Jul. 2011.
- [8] E. Skovsen, T. Søndergaard, J. Fiutowski, H.-G. Rubahn, and K. Pedersen, "Surface plasmon polariton generation by light scattering off aligned organic nanofibers," *JOSA B*, vol. 29, no. 2, pp. 249–256, 2012.
- [9] M. Schiek, F. Balzer, K. Al-Shamery, A. Lützen, and H.-G. Rubahn, "Light-emitting organic nanoaggregates from functionalized p-quaterphenylenes," *Soft Matter*, vol. 4, no. 2, pp. 277–285, Jan. 2008.
- [10] A. Camposeo, I. Greenfeld, F. Tantussi, M. Moffa, F. Fuso, M. Allegrini, E. Zussman, and D. Pisignano, "Conformational Evolution of Elongated Polymer Solutions Tailors the Polarization of Light-Emission from Organic Nanofibers," *Macromolecules*, vol. 47, no. 14, pp. 4704–4710, juillet 2014.
- [11] F. Balzer, L. Kankate, H. Niehus, R. Frese, C. Maibohm, and H.-G. Rubahn, "Tailoring the growth of p-6P nanofibres using ultrathin Au layers: an organic-metal-dielectric model system," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 4, p. 984, Feb. 2006.
- [12] H.-G. Rubahn, "Organic Crystalline Nanofibers," in *Self-Organized Morphology in Nanostructured Materials*, P. D. K. Al-Shamery and P. J. Parisi, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 1–16.
- [13] J. Grandidier, G. C. des Francs, S. Massenot, A. Bouhelier, L. Markey, J.-C. Weeber, C. Finot, and A. Dereux, "Gain-Assisted Propagation in a Plasmonic Waveguide at Telecom Wavelength," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 2935–2939, août 2009.
- [14] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, and X. Zhang, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale," *Nature*, vol. 461, no. 7264, pp. 629–632, Oct. 2009.
- [15] M. I. Stockman, "Spasers explained," *Nat. Photonics*, vol. 2, no. 6, pp. 327–329, juin 2008.
- [16] Y. Zhang, P. Starynowicz, and J. Christoffers, "Fluorescent Bis(oligophenylamino)terephthalates," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2008, no. 20, pp. 3488–3495, Jul. 2008.
- [17] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, "Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 11, pp. 1334–1344, Mar. 2004.
- [18] L. Novotny, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [19] A. Drezet and C. Genet, "Imaging Surface Plasmons: From Leaky Waves to Far-Field Radiation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 21, p. 213901, mai 2013.
- [20] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Electrical Excitation of Surface Plasmons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 22, p. 226802, juin 2011.

- [21] "<http://www.guidechem.com/dictionary/en/14297-59-7.html>."
- [22] H. Raether, *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, Berlin.
- [23] T. Søndergaard and S. Bozhevolnyi, "Surface plasmon polariton scattering by a small particle placed near a metal surface: An analytical study," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 4, Jan. 2004.
- [24] Y. Bian and Q. Gong, "Deep-subwavelength light routing in nanowire-loaded surface plasmon polariton waveguides: an alternative to the hybrid guiding scheme," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 44, p. 445105, Nov. 2013.
- [25] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, and S. G. Johnson, "MEEP: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 181, no. 3, pp. 687–702, 2010.
- [26] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, pp. 5271–5283, août 1998.
- [27] T. Wang, "Excitation électrique de plasmons de surface avec un microscope à effet tunnel," Thèse, 2012.
- [28] F. Quochi, F. Cordella, A. Mura, G. Bongiovanni, F. Balzer, and H.-G. Rubahn, "Gain amplification and lasing properties of individual organic nanofibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 4, p. 041106, 2006.

Chapitre 7 :

Dynamique de fluorescence de quantum dots colloïdaux individuels déposés sur graphène¹

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Chapitre 7 : Dynamique de fluorescence de quantum dots colloïdaux individuels déposés sur graphène | 151 |
| 7.I) Contexte et motivations. | 152 |
| 7.II) Aspects expérimentaux. | 153 |
| 7.III.A) Préparation et caractérisation des échantillons. | 153 |
| 7.III.B) Dispositifs expérimentaux. | 154 |
| 7.III) Caractérisation optique des Qdots et du graphène. | 155 |
| 7.III.A) Spectre en émission. | 155 |
| 7.III.B) Temps de vie. | 157 |
| 7.IV) Scintillement. | 158 |
| 7.IV.A) Effet du graphène sur la dynamique de scintillement. | 158 |
| 7.IV.B) Relation entre temps de vie et dynamique de scintillement. | 161 |
| 7.V) Conclusion. | 162 |

¹ Ce chapitre a donné lieu à la publication d'un article :

B. Rogez, H. Yang, E. Le Moal, S. Lévêque-Fort, E. Boer-Duchemin, F. Yao, Y.-H. Lee, Y. Zhang, K. D. Wegner, N. Hildebrandt, A. Mayne, and G. Dujardin, "Fluorescence Lifetime and Blinking of Individual Semiconductor Nanocrystals on Graphene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 32, pp. 18445–18452, août 2014.

7.1) Contexte et motivations.

Nous avons déjà discuté au chapitre 6 de l'intérêt d'étudier les couplages entre systèmes excitoniques et systèmes plasmoniques pour modifier, contrôler et éventuellement améliorer soit les propriétés d'émission des systèmes excitoniques, soit les propriétés de transport des systèmes plasmoniques.

L'interaction entre des quantum dots (Qdots) colloïdaux et des structures [1]–[3] ou des films [4]–[8] plasmoniques a déjà été largement étudiée. Ces Qdots sont des nano-objets capables d'absorber et de réémettre de la lumière. Ils sont fabriqués à base de semi-conducteurs et les Qdots commerciaux ont le plus souvent une structure de type cœur-coquille. La coquille permet alors de limiter l'oxydation du cœur et de passiver la surface, donc d'augmenter la durée de vie du Qdot et d'améliorer ses propriétés optiques à long terme [9]. De par leur dimension nanométrique, ces Qdots sont assimilables à des boîtes quantiques à 0 dimension, dans lequel les porteurs de charges, électrons et trous, sont confinés dans les 3 directions de l'espace. Ce confinement est à l'origine de l'apparition d'une structure électronique discrète, donnant lieu à un gap effectif du cœur supérieur au gap du matériau massif composant le cœur. Cette augmentation de l'énergie du gap dépendant de la dimension du puits quantique, donc de la dimension du cœur du Qdot, il est possible de contrôler la longueur d'onde d'émission de ces Qdots en contrôlant leur diamètre [9].

Les avantages des Qdots sur les émetteurs fluorescents organiques sont qu'ils ne photoblanchissent pas, que leur longueur d'onde d'émission peut être ajustée, et que leur rendement quantique approche les 100% [10]. Ils sont donc un candidat potentiel pour la réalisation de nanostructures hybrides couplant plasmons de surface, excitons et excitation STM.

La plupart des études étudiant le couplage entre des Qdots et des structures plasmoniques [1]–[8] sont réalisées par excitation photonique en champ lointain. Notre motivation, à terme, est d'explorer plus en détail les couplages excitons-plasmons par excitation locale à l'aide du STM soit en excitant localement un plasmon de surface à proximité d'un Qdot individuel, soit en excitant directement un Qdot individuel électriquement à l'aide du STM. L'excitation de Qdots déposés à même le métal est difficile à étudier car la très faible distance entre le Qdot et la surface métallique favorise le transfert de charge et/ou d'énergie du Qdot vers le métal (quenching) ce qui supprime sa luminescence. D'un autre côté, l'utilisation d'une couche intercalaire (« spacer ») afin d'éloigner le Qdot de la surface est difficile voire impossible avec le STM car ce dernier a besoin d'un substrat conducteur pour permettre le passage des électrons.

C'est la raison pour laquelle nous explorons dans ce chapitre la possibilité d'utiliser des feuillets de graphène comme couche intercalaire. Le graphène étant un semi-métal, il devrait être capable d'assurer le transport des électrons pour le STM tout en réduisant le phénomène de « quenching » des Qdots [11]–[20]. L'objectif de ce chapitre est de mesurer la dynamique de fluorescence de Qdots **individuels** déposés sur une monocouche de graphène, aussi bien aux temps courts (temps de vie, de l'ordre de la nanoseconde) qu'aux temps longs (scintillement ou blinking, de l'ordre de la minute). Si, contrairement au cas du métal, la dynamique de fluorescence des Qdots déposés sur graphène n'est pas trop modifiée par la présence du graphène, nous envisageons ultérieurement de déposer ces Qdots sur une ou plusieurs couches de graphène elle(s)-même(s) déposée(s) sur un film d'or.

7.II) Aspects expérimentaux.

7.II.A) Préparation et caractérisation des échantillons.

Pour cette étude, nous avons utilisé des Qdots commerciaux 800 ITK de chez Invitrogen dont le spectre d'émission est présenté en figure 7.1.a. Il s'agit de Qdots colloïdaux de type cœur/coquille avec un cœur en CdSeTe (cadmium sélénium tellure) et une coquille en ZnS (sulfure de zinc). Ils se présentent en solution de décane, et leur coquille est recouverte de ligands de type alkyl (oxyde de trioctylphosphine, TOPO) afin de limiter leur agrégation [21]. Une goutte (20 μ L) de cette solution, préalablement diluée à une concentration de 1 pM dans du pentane (volatil), est déposée directement sur une lamelle de verre ou sur un monofeuillet de graphène déposé sur verre. Une fois la goutte de pentane totalement évaporée, les échantillons sont rincés dans de l'éthanol afin d'éliminer l'excès de ligands TOPO. On obtient ainsi des échantillons avec des Qdots isolés et pouvant être séparés optiquement.

La dimension de ces Qdots a été déterminée à l'aide de mesures par microscopie électronique en transmission (MET) au Laboratoire de Physique du Solide par Mathieu Kociak. Une goutte de la solution de Qdots dilués est déposée sur une grille de microscope électronique en carbone qui est placée dans la chambre d'un Akashi Topcon EM-002B, travaillant à une tension d'accélération de 100 keV. On peut ainsi obtenir les images présentées en figures 7.1.b et c. La mesure sur une petite centaine de Qdots révèle une dispersion, en taille et en forme, importante. L'approximation de ces Qdots par des ellipses donne un petit axe de de 8 +/- 1 nm et un grand axe de 11 +/- 2 nm.

Les échantillons de graphène sur verre ont été fabriqués en collaboration avec l'équipe des Prof. Young-Hee Lee et Prof. Heejun Yang (SKKU, Corée du Sud). Le graphène monofeuillet est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat de cuivre puis recouvert de PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Le substrat de cuivre est ensuite dissout dans un bain de persulfate d'ammonium pour donner un film de PMMA sur lequel reste accroché le graphène. Ce film de PMMA est ensuite déposé sur la lamelle de verre, puis le PMMA est dissout dans de l'acétone. Les résidus d'acétone sont finalement éliminés par chauffage à 300°C sous atmosphère d'hydrogène et d'azote. Cette méthode permet d'obtenir un film monofeuillet de graphène présentant de larges domaines monocristallins [22].

L'imagerie AFM de ces échantillons (fig 7.1.d et e) révèle la présence de rides parcourant l'ensemble de la surface liées au plissement du monofeuillet lors du dépôt [22] ainsi que des défauts ponctuels. La hauteur de ces défauts est voisine de 6-8 nm, c'est-à-dire approximativement la dimension des Qdots. Il ne sera pas possible d'utiliser l'AFM seul pour distinguer les Qdots des défauts sur graphène.

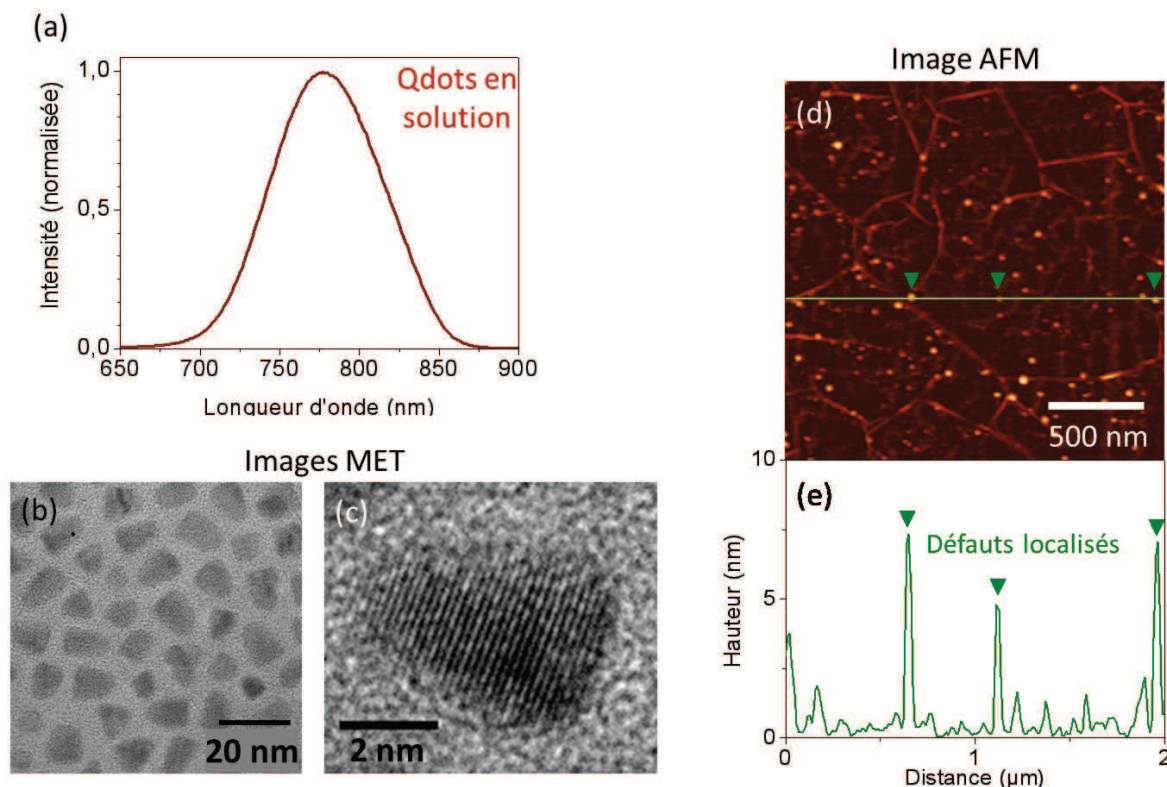


Fig 7.1 : (a) Spectre d'émission des Qdots 800 ITK en solution de décane (longueur d'onde d'excitation 500 nm). (b) Image de microscopie électronique à transmission (tension d'accélération 100 keV) d'un ensemble de Qdots illustrant la dispersion en dimension et en forme des Qdots. (c) Zoom sur un Qdot individuel mettant en évidence le caractère cristallin du Qdot (lignes parallèles). (d) Image de topographie AFM enregistrée en mode tapping d'une surface de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de graphène fraîchement déposé (pas de Qdots présents) et coupe correspondante (e). On peut noter la présence de plis et de défauts ponctuels dont la hauteur avoisine les 6-8 nm.

7.II.B) Dispositifs expérimentaux.

Etant donnée la diversité des mesures réalisées, plusieurs dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Cependant, tous ces montages ont comme point commun que l'excitation des Qdots est réalisée dans une configuration d'épifluorescence (cf Chap 6, fig 6.3).

Pour les mesures de spectre et certaines mesures de la dynamique du scintillement, nous avons utilisé la partie optique du dispositif expérimental Veeco/Zeiss (Microscope optique inversé Axiovert 200M) décrit dans le chapitre 2.II et muni de l'objectif à immersion dans l'huile ($M=100\times$, O.N. = 1,45). Cependant, sur ce montage, la vitesse de lecture de la caméra CCD refroidie (Pixis 1024B) est limitée à 2 MHz. Elle est donc trop lente pour réaliser des mesures de scintillement à haute cadence puisque le temps de lecture devient comparable au temps d'acquisition du signal.

Le second système utilisé est un microscope optique inversé (Nikon eclipse Ti) muni d'un objectif à immersion dans l'huile ($M=100\times$, O.N. = 1,49) (cf Chap 2.III). Il dispose d'une caméra CCD refroidie Andor Ikon-M qui peut atteindre une vitesse de lecture de 5 MHz, ce qui permet d'accéder à des fréquences d'acquisition 2,5 fois plus élevées.

Sur ces deux systèmes, l'excitation des Qdots est réalisée grâce à un laser He-Ne, dont seule la composante à $632,8 \pm 1\ \text{nm}$ est conservée grâce un filtre d'excitation passe bande.

Le dernier dispositif est installé au Centre Laser de l'Université Paris Sud (CLUPS) et est géré par Sandrine Lévêque Fort [23]. Il a été utilisé pour la mesure du temps de vie de fluorescence des Qdots. Le montage se compose d'un microscope optique inversé (Olympus IX71) équipé d'un objectif à immersion dans l'huile ($M=60\times$, O.N. = 1,45). Dans ce cas, l'excitation est assurée par une source laser supercontinuum pulsée (pulse de moins de 15 ps, répétition 50 ns) dont seule la composante à 525 ± 23 nm est conservée à l'aide d'un filtre d'excitation passe bande. La mesure de la fluorescence est réalisée à l'aide d'une galette de microcanaux (HRI, Kentech Instrument, Ltd.) permettant d'amplifier le signal, et relayée via un écran phosphorescent par une caméra CCD (Orca-AG Hamamatsu). La galette de microcanaux est synchronisée avec les pulses du laser. Elle n'est activée que pendant un intervalle de 1 ns commençant à un instant t_0 après la fin du pulse laser. En faisant varier ce temps t_0 de 50 ns (temps entre deux pulses) et 0 ns, on obtient une série d'images retraçant l'évolution de l'intensité de fluorescence avec le temps. En fittant cette série d'images par une bi-exponentielle décroissante, on peut alors remonter aux temps de vie de fluorescence des Qdots.

7.III) Caractérisation optique des Qdots et du graphène.

7.III.A) Spectre en émission.

Lors de l'excitation optique d'un échantillon de graphène seul, il est apparu que le graphène émet un fond diffus constant. En plus de ce fond diffus, certains des défauts du graphène observés par AFM émettent une lumière d'intensité constante. Or, la présence de ces défauts lumineux ponctuels risque de poser problème pour connaître l'origine de la lumière détectée une fois les Qdots déposés. Afin de trouver un moyen de répondre à cette question sur l'origine de la lumière, nous pouvons comparer le spectre d'émission (1) de Qdots déposés sur verre, (2) d'un de ces défauts lumineux et (3) de Qdots déposés sur graphène. Les résultats sont présentés en fig 7.2.

Dans le cas des Qdots déposés sur verre (fig 7.2.b, courbe bleue), on retrouve un spectre similaire au spectre obtenu pour les Qdots en solution (fig 7.1.a). Cette émission se caractérise par une émission très large bande centrée vers 780 nm, et de largeur à mi-hauteur d'environ 100 nm. La présence du verre ne modifie donc pas le spectre d'émission des Qdots par rapport à celui obtenu en solution.²

Le spectre d'émission des défauts du graphène se caractérise quant à lui par la présence de 3 raies très fines à 692, 703 et 760 nm (fig 7.2.a, courbe rose). On peut en fait montrer que ces raies sont les résonances Raman du graphène excité à 632,8 nm (1,96 eV). Ainsi, la raie à 692 nm (1,79 eV) correspond à la bande D du graphène, celle à 703 nm (1,76 eV) correspond à la bande G, et celle à 760 nm (1,63 eV) à la bande 2D. Ce spectre des défauts du graphène est à rapprocher du spectre du fond diffus observé sur du graphène sans défaut (fig 7.2.a, courbe bleue foncée) et qui se caractérise par la présence des raies G et 2D mais l'absence de la raie D.

² Si on étudie très attentivement les spectres des figures 7.2.b (Qdot sur verre) et 7.1.a (Qots en solution), on peut noter de légères différences. Ces différences sont liées au fait que les deux spectres ont été obtenus avec deux appareils différents et que le spectre de la figure 7.1.a n'a pas été corrigé pour prendre en compte la transmission instrumentale, trop faible au-delà de 850 nm.

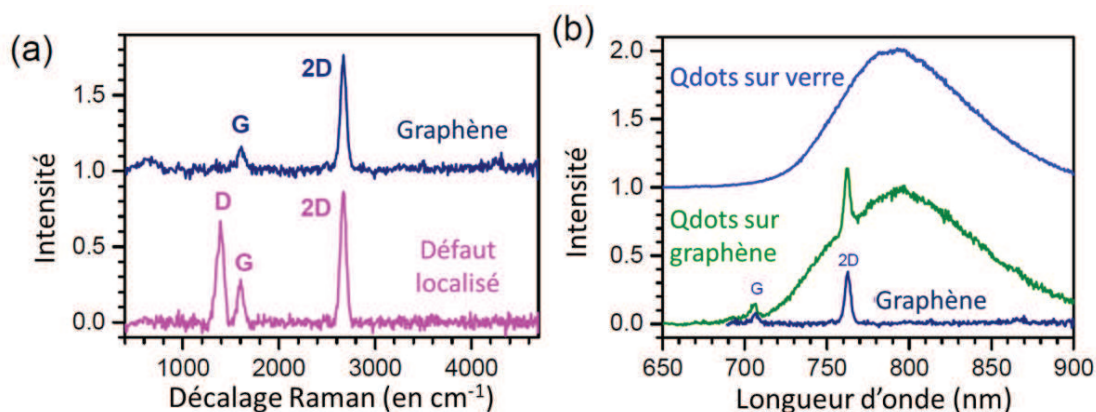


Fig 7.2 : (a) Spectre d'émission d'une zone sans défauts du graphène correspondant au fond diffus (bleu foncé) et spectre d'émission d'un défaut localisé à la surface du graphène (rose) se caractérisant par un point plus lumineux sur les images d'épifluorescence. Les lettres D, G et 2D se réfèrent aux noms des bandes Raman du graphène. La présence de la bande D est caractéristique d'un défaut dans le réseau du monofeuillet de graphène. (b) Spectre d'émission d'un petit nombre (≥ 10) de Qdots optiquement isolés déposés sur verre (bleu) et d'une zone du graphène sur laquelle se trouvent des Qdots optiquement isolés (vert). Le spectre obtenu dans le cas des Qdots déposés sur graphène est la somme de la contribution de la fluorescence des Qdots et de l'émission Raman du graphène.

Si la présence des bandes G (caractéristique des liaisons carbones de type sp^2), et 2D (vibration à deux phonons) est normale pour du graphène monofeuillet [24] la présence de la bande D (mode de respiration d'un cycle C6 activé par un défaut) indique que les défauts du graphène sont des défauts carbonés. Il est cependant aisé de s'affranchir de ces émissions parasites en utilisant un filtre passe-haut ou passe bande, rejetant les longueurs d'ondes inférieures à 760 nm.

Afin de s'affranchir en plus du fond diffus venant du graphène, toutes les expériences sur le temps de vie ou le scintillement des Qdots seront réalisées à l'aide d'un filtre passe bande 809/81, donc ne laissant passer la lumière qu'entre 767 et 853 nm.

Le spectre de la figure 7.2.b (courbe verte) est celui de Qdots déposés sur une zone sans défaut du graphène. Ce spectre est alors un hybride entre le spectre des Qdots sur verre, présentant une émission large bande centrée sur 780 nm, et le spectre Raman du graphène avec les raies G et 2D à 706 et 760 nm. Il est intéressant de remarquer que la présence du graphène ne modifie pas sensiblement la forme de l'émission des Qdots. Ainsi, la longueur d'onde centrale ne bouge quasiment pas (moins d'un nanomètre) et la largeur à mi-hauteur n'augmente que d'environ 15 %. Cette absence de variation contraste avec les résultats publiés précédemment dans le cas du couplage de Qdots avec des structures métalliques [25]–[28] et peut s'expliquer par le caractère quasi-transparent du graphène aux longueurs d'onde d'émission du Qdot

7.III.B) Temps de vie.

La figure 7.3.a présente le déclin de fluorescence d'un Qdot individuel déposé sur verre (points bleus) et d'un Qdot déposé sur graphène (points verts), ainsi que le fit de cette évolution par une décroissance mono ou bi-exponentielle (courbes continues). Pour le Qdot sur verre, on trouve que cette évolution est bien reproduite par une décroissance bi-exponentielle, avec les temps de vie $\tau_1 = 1,3$ ns et $\tau_2 = 17$ ns. Cette décroissance bi-exponentielle a déjà été signalée à de nombreuses reprises pour des Qdots colloïdaux [29]–[33] et est attribuée à l'existence de deux voies de désexcitation radiative du Qdot. La première, associée au temps court τ_1 , met en jeu une recombinaison radiative des états de cœur du Qdot, alors que la seconde voie de désexcitation, associée au temps long τ_2 , implique des états localisés à la surface du Qdot. Pour le Qdot sur graphène, une décroissance mono-exponentielle suffit avec un temps de vie $\tau_2' = 2,5$ ns. Il est possible que sur graphène, un second temps de vie $\tau_1' \ll 1$ ns existe, mais en raison de la résolution temporelle utilisée sur le dispositif permettant la mesure du temps de vie (1 ns), il n'est pas possible de le mesurer de manière précise.

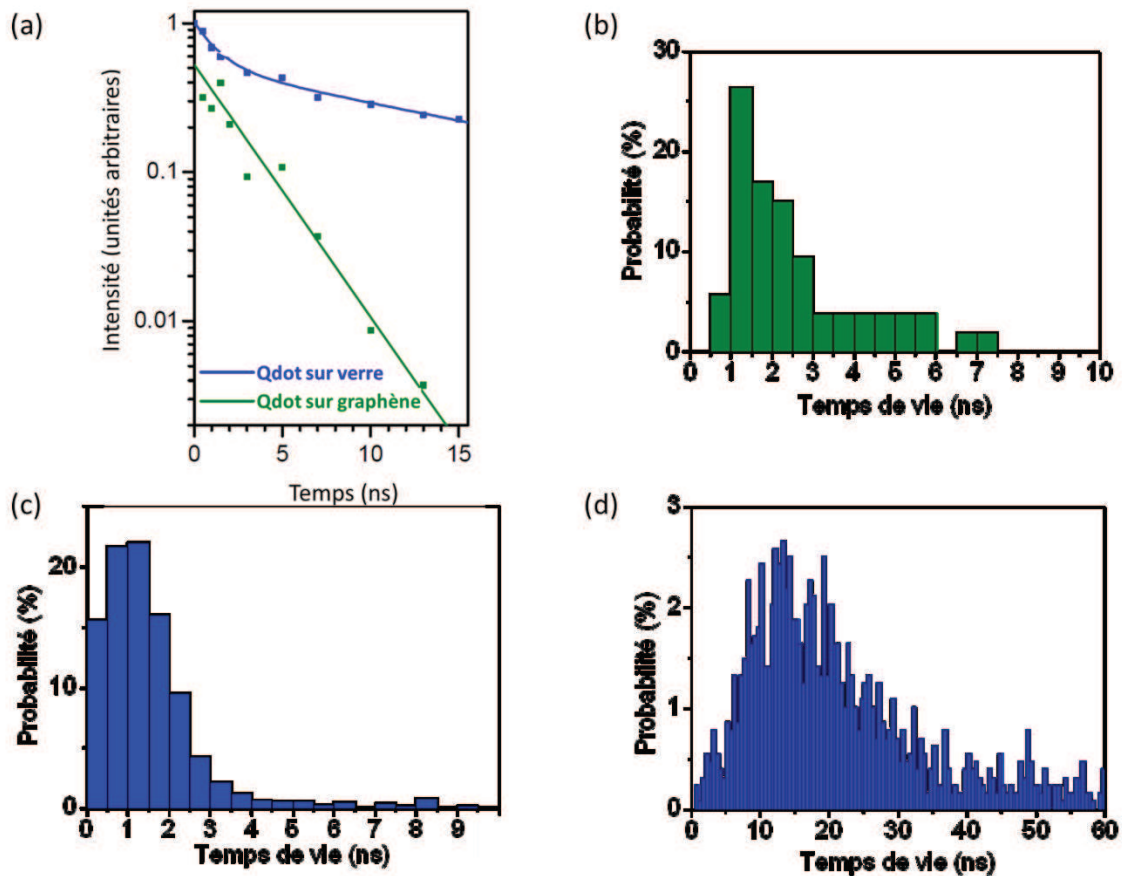


Fig 7.3 : (a) Courbes de décroissance en fonction du temps de la fluorescence pour un Qdot individuel déposé sur verre (points bleus) et pour un Qdot individuel déposé sur graphène (points verts). La décroissance de cette fluorescence peut être approximée par une loi bi-exponentielle dans le cas du Qdot sur verre ($\tau_1 = 1,3$ ns, $\tau_2 = 17$ ns, courbe bleue) et par une loi mono-exponentielle dans le cas du Qdot sur graphène ($\tau_2' = 2,5$ ns, courbe verte). (b) Distribution des temps de vie de fluorescence pour un ensemble de Qdots individuels déposés sur graphène. Distribution des temps de vie courts (c) et des temps de vie longs (d) obtenus pour des Qdots déposés sur verre. La présence du graphène est à l'origine d'une diminution du temps de vie de fluorescence.

Ces mesures ont été répétées sur un grand nombre de Qdots afin d'obtenir un temps de vie moyen. De cette manière, on trouve toujours une décroissance bi-exponentielle de l'intensité pour les Qdots sur verre, avec des temps de vies moyens $\langle \tau_1 \rangle = 1,2 \pm 0,6$ ns et $\langle \tau_2 \rangle = 15 \pm 7$ ns (fig 7.3.c et d) et une décroissance mono-exponentielle pour les Qdots sur verre avec $\langle \tau_2' \rangle = 1,7 \pm 0,8$ ns (fig 7.3.b). Le graphène est donc à l'origine d'une diminution d'un facteur 9 du temps de vie de fluorescence. Or, le graphène monofeuillet ne supportant pas de plasmons de surface dans le visible, il n'y a pas ouverture d'une nouvelle voie de désexcitation radiative. La diminution du temps de vie de fluorescence est donc vraisemblablement due à une désexcitation non radiative par transfert d'énergie vers le graphène [12]. On peut aussi signaler que la grande dispersion des temps de vie est probablement liée à la grande dispersion en taille et en forme (fig 7.1.b) des Qdots étudiés.

De ces mesures, on peut estimer la valeur du taux de transfert non-radiatif de l'énergie vers le graphène, γ_{ET} . Soit p le facteur de quenching, on a $p \sim \langle \tau_2 \rangle_{\text{verre}} / \langle \tau_2' \rangle_{\text{graphène}}$. Dans le cas du Qdot sur verre, la seule voie de désexcitation possible est l'émission de photon, on a donc directement $\langle \tau_2 \rangle_{\text{verre}} = 1/\gamma_{\text{rad}}$ où γ_{rad} est le taux de décroissance radiatif. Dans le cas du Qdot sur graphène, le taux de décroissance total est la somme du taux de décroissance radiative γ_{rad} , et du taux de transfert d'énergie non radiatif γ_{ET} , d'où $\langle \tau_2' \rangle_{\text{graphène}} = 1/(\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{ET})$. Au final, on obtient $p \sim (\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{ET})/\gamma_{\text{rad}}$, ce qui donne un taux de transfert d'énergie non-radiatif $\gamma_{ET} \sim 5.10^{-8}$ s.

Cette valeur est environ 10 fois inférieure à celle estimée pour des Qdots colloïdaux CdSe/ZnS déposés sur du graphène exfolié [12] et elle est deux fois plus élevée que le taux mesuré pour des Qdots CdSe/ligands chlorés déposés sur du graphène CVD [11]. Cependant, dans le cas de la référence [12], les Qdots utilisés (émettant à une longueur d'onde plus faible) étaient moins gros donc plus proches du graphène. Le transfert d'énergie étant dépendant de la distance (en d^{-4}) [12], cette différence de diamètre des Qdots peut expliquer la différence observée pour la valeur de γ_{ET} . Et dans le cas de la référence [11], la présence d'une couche résiduelle de PMMA agit comme un espaceur entre les Qdots et le graphène, ce qui n'est pas le cas pour nos expériences. Les Qdots étant alors plus éloignés du graphène, le taux de transfert d'énergie est réduit. Ces résultats montrent que le taux de transfert d'énergie non radiatif est très dépendant du type de Qdots utilisé mais aussi de la qualité et de la propreté du graphène utilisé.

7.IV) Scintillement.

7.IV.A) Effet du graphène sur la dynamique de scintillement.

Le scintillement est un phénomène caractéristique des Qdots. Son origine physique est attribué au piégeage d'un des deux porteurs de charge, trou ou électron, par un état « défaut » à la périphérie du Qdot [34], [35]. Il ne reste alors qu'un seul porteur au sein du Qdot de sorte que si ce Qdot absorbe un nouveau photon, et qu'une nouvelle paire électron-trou se forme, on se retrouve avec 3 porteurs au sein du Qdot. L'énergie de la recombinaison n'est plus émise sous forme de photon, mais est absorbée par le porteur restant (effet Auger). Le Qdot restera donc sombre tant que le porteur solitaire ne sera pas neutralisé. L'intensité de fluorescence des Qdot n'est donc pas constante au cours du temps mais alterne entre des périodes pendant lesquelles le Qdot est électriquement neutre et émet de la lumière (état brillant), et des périodes pendant lesquelles le

Qdot est chargé et n'émet pas ou très peu de lumière (état sombre). La statistique temporelle de ce phénomène a déjà été largement étudiée et montre une dépendance en loi de puissance [36]–[38]. On va donc dans cette partie, s'intéresser à l'effet du couplage entre les Qdots et le graphène sur cette dynamique de scintillement.

La figure 7.4 illustre ce phénomène de scintillement. Sur cette figure est représentée l'évolution de l'intensité pour un Qdot individuel déposé sur verre (courbe bleue) et pour un Qdot individuel déposé sur graphène (courbe verte). Dans les deux cas, on voit nettement que cette intensité oscille entre deux valeurs bien définies, une valeur nulle que l'on assimile à l'état sombre, et une valeur non nulle que l'on assimile à l'état brillant. Signalons que l'intensité de l'état brillant des Qdots sur graphène est près de 10 fois plus faible que celle des Qdots sur verre. Ainsi, pour le Qdot sur verre, la courbe présentée a été enregistrée à une fréquence de 10 Hz, alors que celle pour le Qdot sur graphène a dû être enregistrée à une fréquence de seulement 1 Hz pour garder un rapport signal/bruit suffisant.

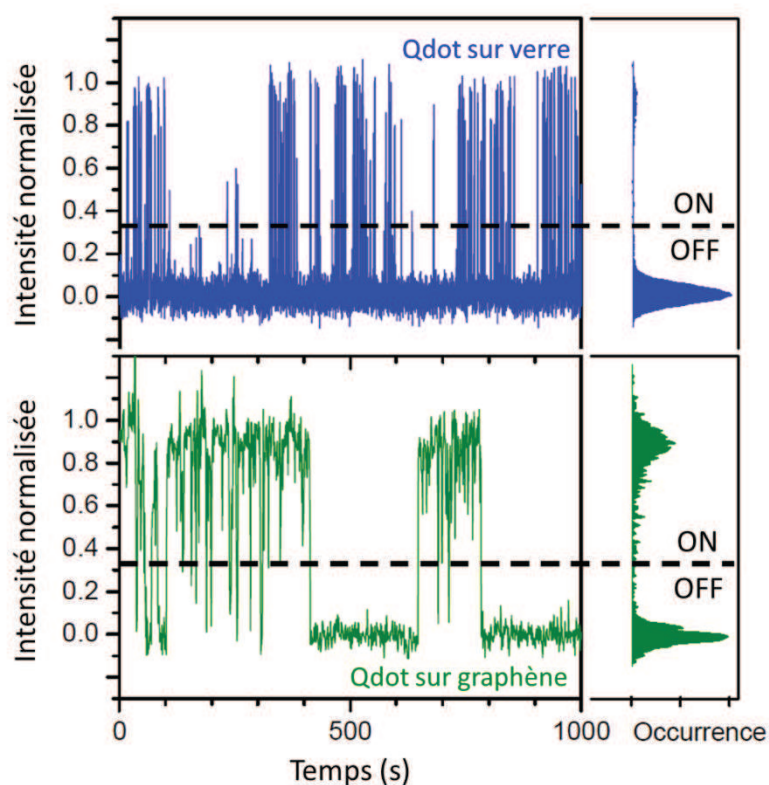


Fig 7.4 : Evolution temporelle de l'intensité émise par un Qdot individuel déposé sur verre (bleu, acquisition 10 Hz) et par un Qdot individuel déposé sur graphène (vert, acquisition 1 Hz). Sur les histogrammes de droite, on peut distinguer deux états bien définis, le premier caractérisé par une émission de lumière (état brillant, ON), le second par une absence d'émission (état sombre, OFF). La ligne pointillée noire indiquée sur les courbes est le seuil utilisé pour discriminer l'état brillant de l'état sombre pour l'analyse de la statistique de scintillement (fig 7.5).

Si on compare les deux courbes, on remarque tout de suite que pour le Qdot déposé sur verre, les temps de résidence dans l'état brillant sont plus courts que pour le Qdot déposé sur

graphène. Pour quantifier cette observation, on va suivre l'évolution temporelle de l'intensité émise par un Qdot au court du temps pour en extraire l'ensemble des durées $\{t_{ON}\}$ (resp. t_{OFF}) pendant lesquelles le Qdot est resté dans l'état brillant (resp. sombre). On peut ainsi tracer la probabilité cumulée $P_{cumul}(t_{ON/OFF} > t)$ que le Qdot reste pendant un temps t_{ON} (resp. t_{OFF}) supérieur au temps t dans l'état brillant (resp. état sombre). En répétant l'opération sur un grand nombre de Qdots, et en sommant les contributions des différents Qdots individuels, on obtient les courbes de la fig 7.5.a et b

La figure 7.5.a illustre les résultats obtenus pour les Qdots sur verre lorsque l'on utilise une fréquence d'acquisition de 10 Hz. Sur ce graphique en échelle log-log on obtient pour l'état sombre une courbe pouvant être approximée par une droite aux temps courts. Cela signifie que la probabilité $P_{cumul}(t_{OFF} > t)$ suit une loi de puissance. On ne peut donc pas donner de temps de résidence moyen dans l'état sombre. La pente de cette droite permet de déterminer la valeur du coefficient μ_{OFF} de la loi de puissance $P_{cumul}(t_{OFF} > t) \propto (1/t)^{\mu_{OFF}}$. Aux temps courts ($t < 1$ s) on obtient une pente $\mu_{OFF} = 0,45 \pm 0,05$ ce qui est compatible avec les valeurs obtenues par d'autres équipes [36]–[38].

D'autre part, on peut signaler que si la courbe expérimentale pour l'état sombre dévie de la loi de puissance aux temps long ($t > 10$ s), cela est dû au fait que la durée pendant laquelle on a suivi le Qdot (~ 5 min) est finie. Il est donc peu probable de détecter des événements dont la durée est proche de ce temps de suivi. Dans le cas de l'état brillant, cette déviation intervient plus rapidement et est due à un grand nombre de paramètres expérimentaux comme l'état de la surface, la puissance d'excitation, la température [37], des effets d'ionisation Auger [39]...

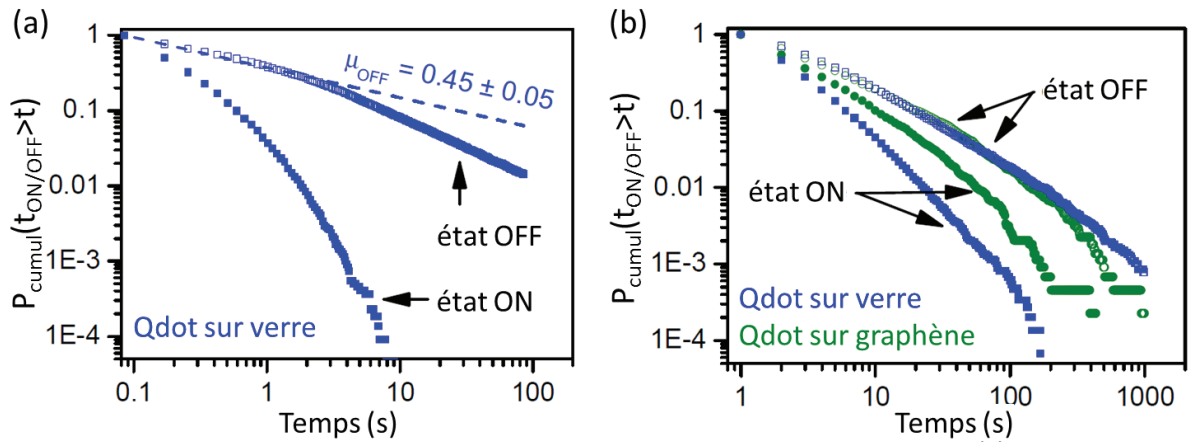


Fig 7.5. Probabilité qu'un Qdot déposé sur verre (bleu) ou sur graphène (vert) reste dans un état brillant/sombre pendant un temps supérieur au temps t . (a) Probabilité moyenne dans le cas d'une série de Qdots sur verre aux temps courts obtenue à une fréquence d'acquisition de 10 Hz. Le paramètre μ_{OFF} est obtenu en approximant la courbe expérimentale aux temps courts ($t \leq 1$ s) par une loi de puissance. (b) Probabilités moyennes dans le cas d'une série de Qdots déposés sur verre et sur graphène avec une acquisition à 1 Hz. Les courbes pour l'état sombre se superposent ce qui signifie que le graphène n'affecte pas la dynamique de l'état sombre. Dans le cas de l'état brillant, la courbe bleue (Qdot sur verre) se situe sous la courbe verte (Qdot sur graphène) ce qui signifie que la présence du graphène augmente le temps passé dans l'état brillant.

La figure 7.5.b compare les résultats obtenus pour des Qdots sur verre et des Qdots sur graphène lorsque l'on utilise une fréquence d'acquisition de 1 Hz. Ces courbes, qui peuvent être

approximées par des droites en échelle log-log, indiquent que la statistique en loi de puissance reste valable pour les Qdots déposés sur graphène. Ce graphique (fig7.5.b) confirme que les temps de résidence dans l'état brillant sont plus courts pour les Qdots sur verre que pour les Qdots sur graphène puisque la courbe bleue (Qdot sur verre) pour l'état brillant (ON) se situe en dessous de la courbe verte (Qdot sur graphène) pour l'état brillant (ON). Ce qui est intéressant est que, en ce qui concerne l'état sombre (OFF), les deux courbes se superposent, ce qui signifie que le graphène n'a pas d'influence sur la dynamique de l'état sombre.

7.IV.B) Relation entre temps de vie et dynamique de scintillement.

Comme nous l'avons signalé, le phénomène de scintillement est attribué au piégeage d'un porteur de charge par un défaut à la surface du Qdot. Pour passer de l'état brillant à l'état sombre, il est donc nécessaire que le Qdot se trouve dans un état excité. Cela signifie que, plus un Qdot reste longtemps dans un état excité, plus il a de chance de passer d'un état brillant vers un état sombre.

Or, nous avons vu que le temps de vie de l'état excité (ou temps de vie de fluorescence) est plus long sur verre que sur graphène. Cela signifie que, comme nous travaillons en dessous du seuil de saturation des Qdots sur verre, les Qdots déposés sur verre passent plus de temps dans un état excité que ceux déposés sur graphène. Autrement dit, la probabilité qu'un Qdot passe de l'état brillant vers l'état sombre est plus grande lorsque qu'il est sur verre. C'est effectivement ce que nous avons pu observer expérimentalement.

Pour repasser d'un état sombre à un état brillant, il faut neutraliser la charge du Qdot. C'est à dire qu'il faut libérer le porteur associé qui était jusqu'alors piégé par le défaut afin de permettre la recombinaison de la paire électron-trou dans le cœur du Qdot. Cette libération ne dépendant pas du temps de vie de fluorescence, il n'est donc pas étonnant que le temps de résidence ne dépende pas du substrat, verre ou graphène, sur lequel est déposé le Qdot.

7.V) Conclusion.

Nous avons montré que le couplage des Qdots avec le graphène donne lieu à un transfert non radiatif d'énergie du Qdot vers le graphène. Ce transfert d'énergie a pour conséquence visible une diminution du temps de vie, elle-même permettant d'expliquer un temps de résidence du Qdot dans l'état brillant plus élevé. Ces modifications se font cependant au prix d'une baisse conséquente de la luminosité (quenching). La comparaison avec d'autres expériences similaires [11], [12] montre que la force de ce couplage est très dépendante de la dimension du Qdot, de son état de surface (coquille ou non, nature des ligands) mais aussi de la qualité du graphène utilisé.

Le résultat important est que la relaxation de l'état excité des Qdots sur le graphène est moins forte que sur un métal, et qu'ainsi la mesure de la dynamique aux temps courts (temps de vie) et aux temps longs (scintillement) est possible pour des Qdots déposés sur du graphène. Dans l'avenir il sera donc particulièrement intéressant d'étudier la dynamique des états excités pour des Qdots déposés sur un ou plusieurs feuillets de graphène eux-mêmes déposés sur un film d'or. Avec ce dispositif, il sera possible d'exciter un Qdot aussi bien par une excitation optique que via une excitation électrique locale à l'aide du STM, puisque le graphène est conducteur.

Références :

- [1] D. Canneson, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, "Influence of the cluster's size of random gold nanostructures on the fluorescence of single CdSe–CdS nanocrystals," *Gold Bull.*, vol. 46, no. 4, pp. 329–334, Dec. 2013.
- [2] C. T. Yuan, Y. C. Wang, H. W. Cheng, H. S. Wang, M. Y. Kuo, M. H. Shih, and J. Tang, "Modification of Fluorescence Properties in Single Colloidal Quantum Dots by Coupling to Plasmonic Gap Modes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 24, pp. 12762–12768, juin 2013.
- [3] Y.-S. Park, Y. Ghosh, Y. Chen, A. Piryatinski, P. Xu, N. H. Mack, H.-L. Wang, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, "Super-Poissonian Statistics of Photon Emission from Single CdSe–CdS Core-Shell Nanocrystals Coupled to Metal Nanostructures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 11, p. 117401, Mar. 2013.
- [4] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J.-M. Frigerio, J.-P. Hermier, and A. Maître, "Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface," *Opt. Express*, vol. 18, no. 7, pp. 7440–7455, Mar. 2010.
- [5] X.-W. Wu, M. Gong, C.-H. Dong, J.-M. Cui, Y. Yang, F.-W. Sun, Z.-F. Han, and G.-C. Guo, "Anti-bunching and luminescence blinking suppression from plasmon-interacted single CdSe/ZnS quantum dot," *Opt. Express*, vol. 18, no. 6, pp. 6340–6346, Mar. 2010.
- [6] S. J. LeBlanc, M. R. McClanahan, M. Jones, and P. J. Moyer, "Enhancement of Multiphoton Emission from Single CdSe Quantum Dots Coupled to Gold Films," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1662–1669, avril 2013.
- [7] Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, "Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 3, p. 033309, Jan. 2007.
- [8] K. Matsuda, Y. Ito, and Y. Kanemitsu, "Photoluminescence enhancement and quenching of single CdSe/ZnS nanocrystals on metal surfaces dominated by plasmon resonant energy transfer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 21, p. 211911, May 2008.
- [9] "Qdot® Nanocrystals Technology Overview | Life Technologies." [Online]. Available: <http://www.lifetechnologies.com/fr/fr/home/brands/molecular-probes/key-molecular-probes-products/qdot/technology-overview.html>.
- [10] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier, "Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission," *Phys Rev Lett*, vol. 93, no. 10, p. 107403, Sep. 2004.
- [11] O. A. Ajayi, N. C. Anderson, M. Cotlet, N. Petrone, T. Gu, A. Wolcott, F. Gesuele, J. Hone, J. S. Owen, and C. W. Wong, "Time-Resolved Energy Transfer from Single Chloride-Terminated Nanocrystals to Graphene," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 17, p. 171101, 2014.
- [12] Z. Chen, S. Berciaud, C. Nuckolls, T. F. Heinz, and L. E. Brus, "Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2964–2968, May 2010.
- [13] A. Kasry, A. A. Ardakani, G. S. Tulevski, B. Menges, M. Copel, and L. Vyklicky, "Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 4, pp. 2858–2862, Feb. 2012.
- [14] X. Liu, G. Wang, X. Song, F. Feng, W. Zhu, L. Lou, J. Wang, H. Wang, and P. Bao, "Energy Transfer from a Single Nitrogen-Vacancy Center in Nanodiamond to a Graphene Monolayer," *Appl Phys Lett*, vol. 101, no. 23, p. 233112, Dec. 2012.
- [15] J. Tisler, T. Oeckinghaus, R. J. Stoehr, R. Kolesov, R. Reuter, F. Reinhard, and J. Wrachtrup, "Single Defect Center Scanning Near-Field Optical Microscopy on Graphene," *Nano Lett*, vol. 13, no. 7, pp. 3152–3156, Jul. 2013.
- [16] X. T. Guo, Z. Hua Ni, C. Yan Liao, H. Yan Nan, Y. Zhang, W. Wei Zhao, and W. Hui Wang, "Fluorescence Quenching of CdSe Quantum Dots on Graphene," *Appl Phys Lett*, vol. 103, no. 20, p. 201909, 2013.
- [17] C. Y. Liao and X. H. Zhu, "Energy Transfer from CdSe Quantum Dots to Graphene," *Eighth Int. Conf. Thin Film Phys. Appl. Proc SPIE*, vol. 9068, p. 90680Q–90680Q–4, 2013.

- [18] L. Gaudreau, K. J. Tielrooij, G. E. D. K. Prawiroatmodjo, J. Osmond, F. J. Garcia de Abajo, and F. H. L. Koppens, "Universal Distance-Scaling of Nonradiative Energy Transfer to Graphene," *Nano Lett*, vol. 13, no. 5, pp. 2030–2035, May 2013.
- [19] Z. Li, M. He, D. Xu, and Z. Liu, "Graphene Materials-Based Energy Acceptor Systems and Sensors," *J Photochem Photobiol C*, vol. 18, no. 0, pp. 1 – 17, 2014.
- [20] T. Hirose, H. Shigemasa, Y. Kutsuma, T. Kaneko, and N. Tamai, "Energy Transfer Dynamics of CdTe Quantum Dots on Epitaxial Graphene Prepared by Si Sublimation of 4H-SiC(0001)," *Chem Lett*, vol. 43, no. 1, pp. 125–127, Jan. 2014.
- [21] "Qdot® 800 ITK™ Organic Quantum Dots - Life Technologies." [Online]. Available: <http://www.lifetechnologies.com/order/catalog/product/Q21771MP>.
- [22] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-Roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes," *Nat Nanotechnol*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, Aug. 2010.
- [23] P. Blandin, S. Lévêque-Fort, S. Lécart, J. C. Cossec, M.-C. Potier, Z. Lenkei, Frédéric Druon, and P. Georges, "Time-Gated total Internal Reflection Fluorescence Microscopy with a Supercontinuum Excitation Source.," *Appl Opt*, vol. 48, no. 3, pp. 553–559, Jan. 2009.
- [24] J. Hodkiewicz, "Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy." Thermo Fisher Scientific.
- [25] I. Gryczynski, J. Malicka, W. Jiang, H. Fischer, W. C. W. Chan, Z. Gryczynski, W. Grudzinski, and J. R. Lakowicz, "Surface-Plasmon-Coupled Emission of Quantum Dots," *J Phys Chem B*, vol. 109, no. 3, pp. 1088–1093, 2005.
- [26] J. S. Biteen, N. S. Lewis, H. A. Atwater, H. Mertens, and A. Polman, "Spectral Tuning of Plasmon-Enhanced Silicon Quantum Dot Luminescence," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 13, p. 131109, Mar. 2006.
- [27] C. Van Vlack, P. T. Kristensen, and S. Hughes, "Spontaneous Emission Spectra and Quantum Light-Matter Interactions from a Strongly Coupled Quantum Dot Metal-Nanoparticle System," *Phys Rev B*, vol. 85, no. 7, p. 075303, Feb. 2012.
- [28] C. G. L. Ferri, R. H. Inman, B. Rich, A. Gopinathan, M. Khine, and S. Ghosh, "Plasmon-Induced Enhancement of Intra-Ensemble FRET in Quantum Dots on Wrinkled Thin Films," *Opt Mater Express*, vol. 3, no. 3, pp. 383–389, Mar. 2013.
- [29] M. Nirmal, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, "Fluorescence-Line Narrowing in CdSe Quantum Dots: Surface Localization of the Photogenerated Exciton," *Phys Rev B*, vol. 50, no. 4, pp. 2293–2300, Jul. 1994.
- [30] X. Wang, L. Qu, J. Zhang, X. Peng, and M. Xiao, "Surface-Related Emission in Highly Luminescent CdSe Quantum Dots," *Nano Lett*, vol. 3, no. 8, pp. 1103–1106, 2003.
- [31] X. Chen, Y. Lou, A. C. Samia, and C. Burda, "Coherency Strain Effects on the Optical Response of Core/Shell Heteronanostructures," *Nano Lett*, vol. 3, no. 6, pp. 799–803, 2003.
- [32] W. Z. Lee, G. W. Shu, J. S. Wang, J. L. Shen, C. A. Lin, W. H. Chang, R. C. Ruaan, W. C. Chou, C. H. Lu, and Y. C. Lee, "Recombination Dynamics of Luminescence in Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots," *Nanotechnol.*, vol. 16, no. 9, pp. 1517–1521, 2005.
- [33] I.-S. Liu, H.-H. Lo, C.-T. Chien, Y.-Y. Lin, C.-W. Chen, Y.-F. Chen, W.-F. Su, and S.-C. Liou, "Enhancing Photoluminescence Quenching and Photoelectric Properties of CdSe Quantum Dots with Hole Accepting Ligands," *J Mater Chem*, vol. 18, no. 6, pp. 675–682, 2008.
- [34] T. D. Krauss and J. J. Peterson, "Quantum dots: A charge for blinking," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 14–16, Jan. 2012.
- [35] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, "Towards non-blinking colloidal quantum dots," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 659–664, août 2008.
- [36] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, "Nonexponential 'Blinking' Kinetics of Single CdSe Quantum Dots: A Universal Power Law Behavior," *J Chem Phys*, vol. 112, no. 7, pp. 3117–3120, Feb. 2000.

- [37] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi, "Blinking Statistics in Single Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots," *Phys Rev B*, vol. 63, no. 20, p. 205316, May 2001.
- [38] X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud, and M. Dahan, "Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals," *Phys Rev Lett*, vol. 90, no. 12, p. 120601, Mar. 2003.
- [39] J. J. Peterson and D. J. Nesbitt, "Modified Power Law Behavior in Quantum Dot Blinking: A Novel Role for Biexcitons and Auger Ionization," *Nano Lett*, vol. 9, no. 1, pp. 338–345, Jan. 2009.

Conclusion et perspectives

I) Conclusion.

Au cours de ma thèse, je me suis intéressé au fonctionnement et à l'utilisation du microscope à effet tunnel (STM) à l'air comme source d'excitation électrique et locale de plasmons de surface. Les résultats présentés dans ce manuscrit s'organisent autour de 3 grands axes couvrant la physique de l'excitation de plasmons de surface par STM à l'air, l'emploi de nanostructures pour diriger et/ou mettre en forme les plasmons de surface excités par STM, et le couplage entre plasmons de surface et structures excitoniques.

La première partie de ma thèse concerne le phénomène d'excitation de plasmons de surface sous la pointe d'un microscope à effet tunnel fonctionnant **à l'air**. Dans le fonctionnement à l'air du STM, la présence d'un pont aqueux entre la pointe STM et la surface métallique induit un comportement tout à fait spécifique qui diffère de celui du STM sous vide. Aux tensions utilisées pour l'excitation des plasmons de surface (entre 2 et 4 Volts), la présence de ce pont aqueux permet le passage d'un courant par voie électrochimique qui va être à l'origine d'un régime de fonctionnement du STM caractérisé par des oscillations périodiques de la pointe STM. Ce régime oscillant permet d'une part d'imager des nanostructures de grande taille (quelques 100 nm) et d'autre part d'exciter des plasmons de surface. Dans ce régime, l'excitation de plasmons n'est pas continue mais consiste en des pulses brefs ($\sim 50 \mu\text{s}$) qui coïncident avec les périodes pendant lesquelles le passage des électrons entre la pointe et la surface peut se faire par effet tunnel inélastique à travers une barrière tunnel profondément modifiée par la présence du pont aqueux.

Grâce à l'excitation électrique locale fournie par la pointe du STM, il est possible d'exciter deux types de plasmons sur un film d'or ou d'argent. Le premier est un mode plasmonique localisé sous la pointe STM et appelé mode de gap plasmon. Le second correspond aux plasmons de surface propagatifs, qui sont émis de manière radiale à partir de la pointe STM. Des mesures d'interférences dans le plan de Fourier ont permis de démontrer le caractère cohérent de ces différents plasmons excités par STM. Cette cohérence s'accompagne toutefois d'un déphasage de π . L'origine de ce déphasage n'a pas pu être déterminé, et il peut s'agir soit d'un effet de la diffusion hors plan des plasmons de surface propagatifs par la nanofibre, soit d'un déphasage entre le mode de gap plasmon et les plasmons de surface propagatifs excités sur le film.

La seconde partie de ma thèse concerne la possibilité de contrôler la directivité des plasmons de surface propagatifs excités par STM. Ainsi, en positionnant la pointe STM au-dessus d'un nanofil d'or déposé sur un film d'or, il est possible d'exciter des plasmons de surface propagatifs dirigés principalement selon l'axe du nanofil. Cette directivité, visible uniquement sur les images polychromatiques, laisse place à une figure d'interférences complexe lorsqu'une seule longueur d'onde est conservée. La directivité observée dans le cas polychromatique a alors pour origine la superposition non cohérente de ces figures d'interférences obtenues pour chaque longueur d'onde individuelle. Contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature pour un nanofil d'or déposé sur verre ou ITO, la modélisation du nanofil d'or déposé **sur film d'or** par un résonateur Fabry-Perot ne s'est pas révélée satisfaisante. Ainsi, ce modèle du Fabry-Pérot n'explique pas pourquoi la figure d'interférences dépend de la position de la pointe STM le long du nanofil, ni pourquoi les spectres de

la lumière émise à chaque extrémité du nanofil sont différents. Ces différents comportements observés expérimentalement ont toutefois pu être retrouvés grâce à un modèle de réseau linéaire et continu d'antennes dipolaires développé au cours de ma thèse.

Nous avons aussi pu mettre en évidence un phénomène de guidage des plasmons de surface propagatifs excités par STM par des nanofibres organiques déposées sur le film métallique. L'injection de ces plasmons propagatifs dans les modes plasmoniques guidés du système nanofibre organique sur film métallique est toutefois très sensible à l'alignement de la pointe STM avec l'axe de la nanofibre. Ce résultat illustre l'importance de disposer d'une source de plasmons de surface propagatifs ponctuelle comme le STM.

La dernière partie de ma thèse aborde le couplage entre plasmons et excitons. Nous avons montré que la fluorescence d'une nanofibre organique déposée à proximité d'un film d'or est capable d'exciter des modes guidés plasmoniques à l'interface nanofibre-film ainsi que des plasmons de surface propagatifs à la surface du film d'or. L'interaction inverse, qui consiste à utiliser les plasmons de surface du film pour générer des excitons au sein d'une nanofibre organique et ainsi exciter sa fluorescence, n'a pas encore pu être démontrée, car la distribution spectrale des plasmons de surface excités est si large qu'elle masque une éventuelle fluorescence de la nanofibre.

Enfin, nous nous sommes intéressés au couplage entre des quantum dots colloïdaux et un monofeuillet de graphène avec l'intention, à terme, d'utiliser le graphène comme espaceur entre structures excitoniques et plasmoniques. Nous avons montré que ce couplage ne supprimait pas complètement le phénomène de scintillement typique des quantum dots. Il se traduit principalement par une réduction du temps de vie de fluorescence des quantum dots que nous avons attribué à un transfert d'énergie non radiatif vers le graphène. Cette réduction du temps de vie de fluorescence se traduit, aux temps longs, par une réduction du phénomène de scintillement.

II) Perspectives.

Un prolongement logique de ma thèse serait l'étude des phénomènes physiques couplant plasmons de surface excités par STM et structures excitoniques. L'un des systèmes envisageable est un nanofil coaxial composé d'une gaine en or et d'un cœur en matériau excitonique (matériau organique ou quantum dot). La dimension réduite de la structure, quelques centaines de nanomètres de diamètre, devrait permettre un couplage fort entre les excitons du cœur et les modes plasmoniques de la gaine. Ce couplage fort conduit à la formation d'états hybrides plasmons-excitons et appelés plexcitons caractérisés par des propriétés physiques nouvelles (confinement, cohérence, relation de dispersion,...) que ni les excitons, ni les plasmons, ne possèdent. Un tel couplage fort a été récemment démontré à température ambiante dans le cas de films continus (2D) de quantum dots [1] ou de molécules [2] déposés sur un film d'argent, ou de systèmes 0D comme des nanosphères [3] mais n'a, pour le moment, jamais été étudié dans le cadre de structures à 1 dimension (1D). L'intérêt de ces nanostructures hybrides 1D est qu'elles pourraient être utilisées dans des circuits plasmoniques afin de compenser les pertes propagatives des plasmons, voire comme sources de plasmons cohérents (lasers à plasmons). Cette intégration serait alors facilitée par le remplacement du microscope à effet tunnel par une jonction tunnel planaire dont la fabrication est envisageable avec les techniques de micro-électronique actuelles.

Références :

- [1] D. E. Gómez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, and T. J. Davis, "Surface Plasmon Mediated Strong Exciton-Photon Coupling in Semiconductor Nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 274–278, Jan. 2010.
- [2] J. Bellessa, C. Bonnard, J. C. Plenat, and J. Mugnier, "Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 3, p. 036404, juillet 2004.
- [3] N. T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann, N. A. Mirin, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell-J-Aggregate Complexes," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3481–3487, Oct. 2008.

Annexe A.

Gravure et caractérisation des pointes STM en tungstène

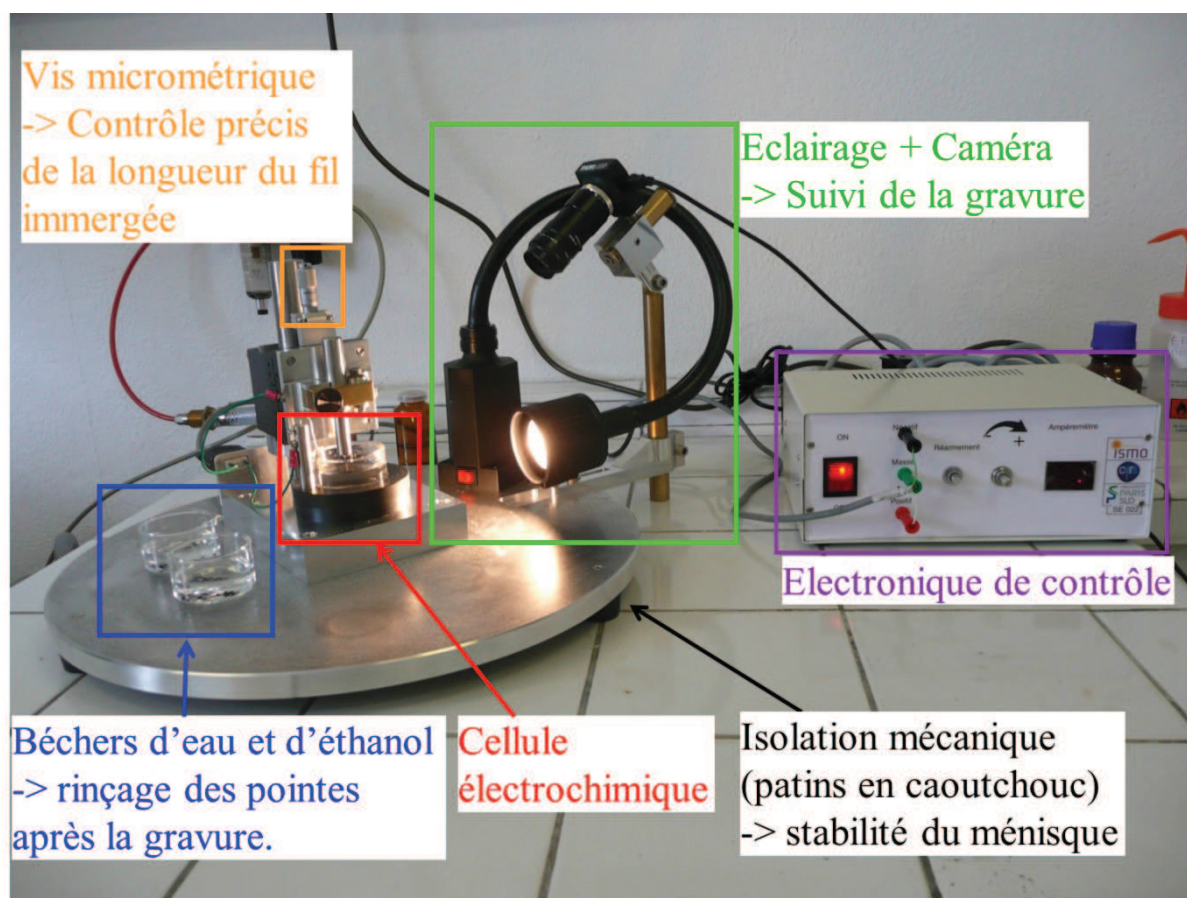


Fig A.0 : Photographie du système de gravure développé au cours de ma thèse avec l'aide des services « conception et réalisation mécanique » et « électronique » de l'ISMO.

A.1) Introduction

Une utilisation répandue du microscope à effet tunnel est l'imagerie de surfaces atomiquement plates et l'imagerie de petites molécules déposées sur ces surfaces. Les objets mesurés ont donc une hauteur et des dimensions latérales inférieures à quelques nanomètres. Il suffit donc que la pointe STM présente à son extrémité une micro-pointe, c'est-à-dire un groupe d'atomes saillants de quelques nanomètres de longueur, pour pouvoir considérer que tout le courant tunnel passera par cette micro-pointe. La forme générale de la pointe, ainsi que son rayon de courbure peuvent alors être arbitrairement grand puisque, du moment qu'il n'y a qu'une seule micro-pointe, on n'observera pas d'effet de convolution.

Dans notre cas, nous souhaitons utiliser la pointe STM pour exciter des plasmons de surface. Or, la nature électromagnétique de ces plasmons de surface implique qu'ils vont pouvoir interagir fortement avec notre pointe STM, et ce sur des distances caractéristiques de l'ordre du micromètre. Si le matériau de la pointe joue un rôle important dans ces interactions, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, la forme de la pointe va elle aussi jouer un rôle important, à la fois sur la distribution angulaire de l'émission et sur le confinement du mode de gap plasmon entre la pointe STM et la surface. Il a ainsi été montré [1, Ch. 4] que, dans le cas d'une pointe tungstène symétrique, le courant tunnel inélastique traversant la jonction tunnel est assimilable à un dipôle électrique oscillant vertical, donc orienté selon l'axe pointe-surface. Et du fait de cette orientation, l'émission de plasmons de surface sur la surface métallique de l'échantillon est isotrope.

Dans le cas d'une pointe non symétrique, ou endommagée par un accident de scan, le système n'est plus à symétrie de révolution, et le couplage du courant tunnel avec la cavité plasmonique formée par la pointe STM et la surface n'est plus assimilable à un dipôle vertical. L'excitation des plasmons de surface n'est alors plus isotrope mais dépend de la symétrie de la pointe. On voit donc que, pour pouvoir exciter des plasmons de manière isotrope, il est important de pouvoir fabriquer de manière reproductible des pointes STM symétriques.

Au cours de ma thèse, j'ai aussi utilisé le STM pour exciter des plasmons de surface au sein de nanostructures plasmoniques comme des nanofils d'or (cf chap.5). Les dimensions typiques de ces objets sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans ce cas, on ne peut plus considérer que tous les électrons passent par la même micropointe située en extrémité de la pointe STM, puisqu'une partie des électrons va passer du flan de la pointe vers le nano-objet. Aussi, plus la pointe aura un rayon de courbure faible, et un angle d'ouverture petit, plus la convolution sera faible, et meilleure sera la résolution des images STM de topographie. Il est également important dans certains cas de réduire au maximum la taille du mode de gap plasmon afin d'augmenter la résolution spatiale de l'excitation de plasmons.

Au début de ma thèse, l'équipe Nanosciences Moléculaires de l'ISMO disposait d'une méthode de gravure pour les pointes STM en tungstène par courant alternatif pulsé. L'équipe étant historiquement spécialisée dans l'imagerie STM de molécules ou de surfaces, cette méthode de gravure n'avait pas été optimisée pour l'excitation de plasmons de surface. Les pointes obtenues, bien que permettant d'obtenir une résolution atomique, étaient très peu symétriques et avaient un

rayon de courbure proche des 500 nm. De fait, elles n'étaient pas adaptées à l'excitation de plasmons de surface.

En collaboration avec Christophe David au LPN, et les services « conception et réalisation mécanique » et « électronique » de l'ISMO, j'ai donc mis en place une nouvelle méthode de gravure des pointes STM en tungstène par courant continu. Ce dispositif permet d'obtenir des pointes symétriques et avec un rayon de courbure inférieur à 50 nm.

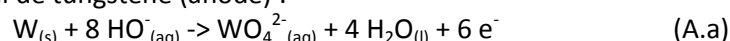
Dans cette annexe, je présenterai tout d'abord plus en détail la méthode de gravure de pointes tungstène en courant alternatif pulsé utilisée par l'équipe avant ma thèse ainsi que la méthode de gravure des pointes tungstène par courant continu que j'ai mise en place au début de ma thèse. Nous verrons que, si la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu est la même dans les 2 cas, la dynamique de gravure est totalement différente avec une gravure délocalisée sur toute la surface immergée du fil dans le cas de la gravure par courant alternatif, mais localisée à l'interface air/liquide dans le cas de la gravure par courant continu. Je discuterai aussi de l'influence des paramètres de gravure (tension, concentration de la solution, longueur de fil immergée, ...) sur la forme de la pointe obtenue.

A.2) Généralités sur la gravure des pointes STM en tungstène.

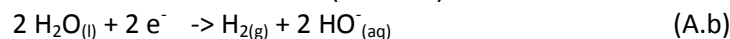
De manière générale, la fabrication des pointes STM en tungstène est réalisée par gravure électrochimique et met en jeu une réaction d'oxydo-réduction entre le tungstène et l'ion hydroxyde. En pratique (Fig A.1), un fil de tungstène est plongé dans une solution aqueuse de soude (Na^+ ; HO^-) ou de potasse (K^+ ; HO^-) et joue le rôle d'anode. Une seconde électrode, inattaquable en solution basique (comme un fil de platine ou de nickel), est ensuite plongée dans cette solution et une différence de potentiel est appliquée.

Les 2 réactions mises en œuvre sont :

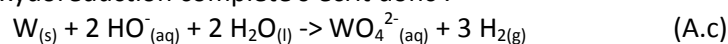
Au niveau du fil de tungstène (anode) :



Au niveau de la contre électrode en nickel (cathode) :



La réaction d'oxydoréduction complète s'écrit donc :



Comme l'indique l'équation (A.a), le tungstène métal est oxydé en ions tungstates (VI) qui se dissolvent dans la solution ce qui explique le phénomène de gravure. Il est aussi important de noter qu'au niveau de la contre électrode (A.b), il y a formation de dihydrogène gazeux, donc de petites bulles qui devront être prises en considération par la suite.

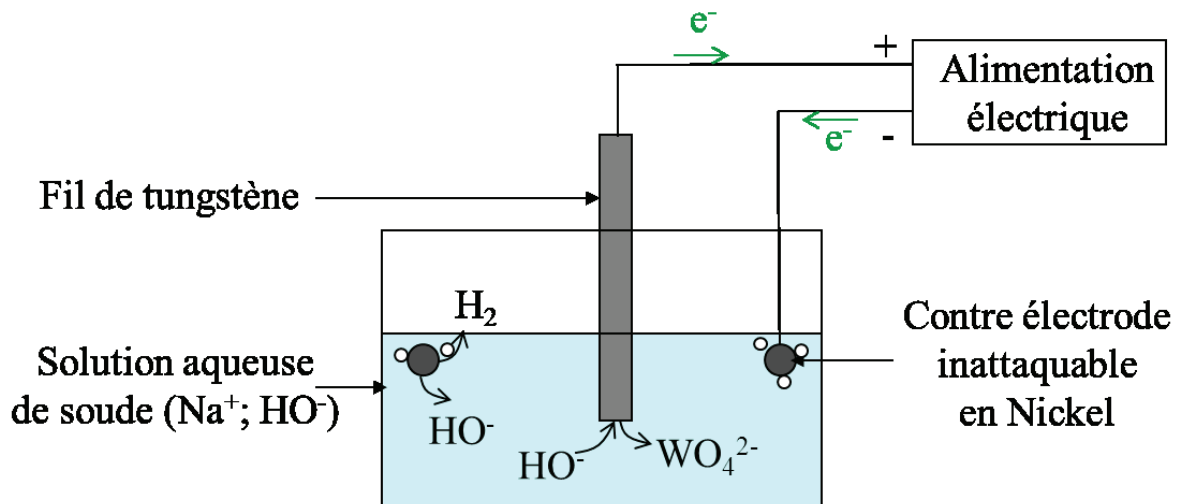


Figure A.1 : Schéma de principe de la gravure de pointes STM en tungstène (vue en coupe). Un fil de tungstène est plongé dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) auquel on applique un potentiel positif. Une contre électrode inattaquable en forme d'anneau permet de fermer le circuit tout en permettant une gravure la plus symétrique possible.

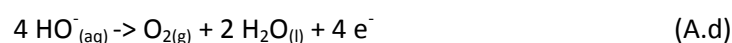
D'un point de vue pratique, la vitesse de gravure dépend de la distance entre le fil de tungstène et l'électrode et de leur orientation respective. Aussi, pour obtenir une vitesse de gravure uniforme tout autour du fil de tungstène, on va privilégier l'emploi d'une contre-électrode en anneau plutôt qu'un simple fil rectiligne, et positionner le fil de tungstène au centre de cet anneau.

A.3) Méthode de gravure par courant alternatif.

La première méthode de gravure possible consiste à utiliser une alimentation électrique alternative. C'est la méthode « historique » de gravure utilisée dans l'équipe. Dans ce cas, le fil de tungstène est alternativement anode et cathode.

Durant la phase anode (*fig A.2.b*), le fil de tungstène est soumis à un potentiel positif. Il est donc le siège de la réaction d'oxydation du tungstène en ions tungstates selon la réaction (A.a) et on grave le fil. Au niveau de la contre électrode en nickel, on va réduire l'eau en dihydrogène gazeux selon la réaction (A.b).

Durant la phase cathode (*fig A.2.d*), le fil de tungstène est soumis à un potentiel négatif. La réaction qui s'y produit change et on va réaliser la réduction de l'eau en dihydrogène selon la réaction (A.b). Au niveau de la contre électrode en nickel, la réaction change aussi et on oxyde maintenant l'eau en dioxygène selon la réaction :



Pour le montage présent à l'ISMO, cette alimentation alternative est pulsée, c'est-à-dire que la tension alternative n'est pas appliquée en continue mais de manière périodique. Ainsi, une tension

alternative est appliquée pendant 150 millisecondes durant lesquelles le tungstène est gravé et du dihydrogène gazeux formé. Le fil de tungstène est ensuite laissé à la masse un peu plus de 2 secondes durant lesquelles aucune réaction chimique n'a lieu.

Cette phase de repos est motivée par la formation des bulles de dihydrogène lors de la phase cathode. En effet, ces bulles de dihydrogène vont remonter à la surface et y exploser. Or, cette remontée de bulles, produites en grande quantité, génère des mouvements de convection dans la solution à proximité du fil. Ces mouvements de convection sont utiles pour disperser rapidement les ions tungstates créés lors de la gravure du tungstène, et donc permettre un renouvellement des ions hydroxydes à proximité du fil de tungstène. Et ils permettent une gravure homogène de l'ensemble de la partie immergée du fil. Cependant, si ces mouvements de convections deviennent trop importants, ils peuvent nuire à la régularité de la gravure. Il est donc utile, de temps en temps, de couper la tension alternative afin de laisser le temps aux bulles de dihydrogène de remonter, et aux courants de convection de se calmer.

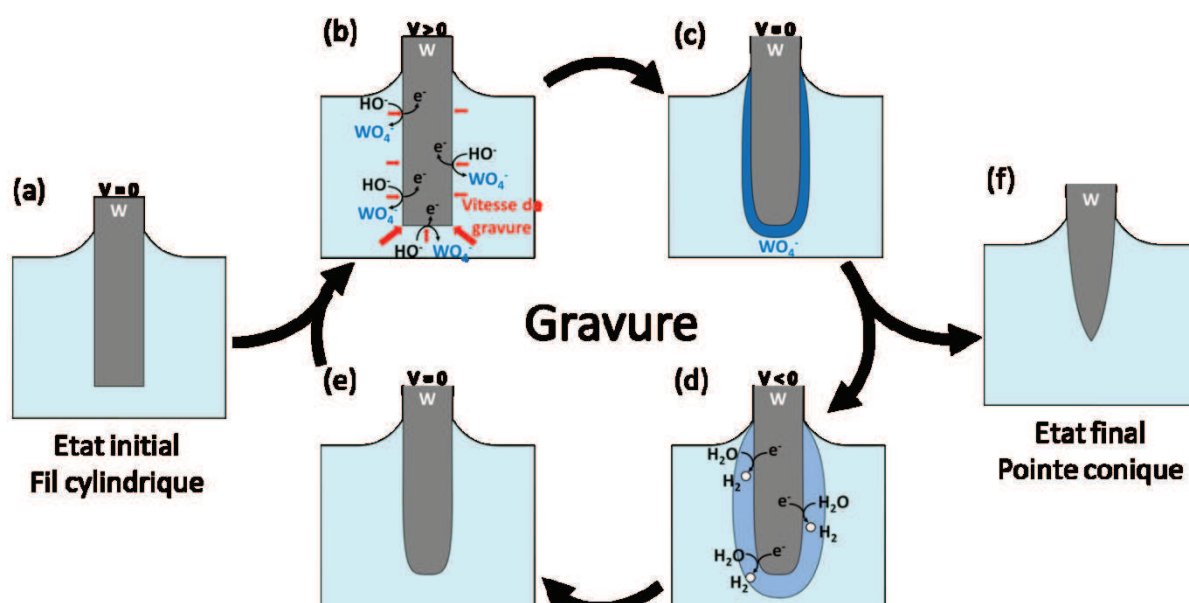


Figure A.2 : Principe de la gravure par courant alternatif pulsé. (a) On plonge un fil de tungstène cylindrique dans une solution d'hydroxyde de sodium. (b) Lorsqu'un potentiel positif est appliqué sur le fil, les ions hydroxyde oxydent le tungstène en ions tungstates solubles dans l'eau. La vitesse de gravure est plus rapide au niveau des points anguleux que sur les surfaces planes. (c) Les ions tungstates ainsi produits restent à proximité du fil jusqu'à ce que (d) le potentiel appliqué au fil devienne négatif. On réduit alors l'eau en dihydrogène gazeux qui disperse les ions tungstates et (e) renouvelle la solution de soude à proximité du fil. Ce cycle se répète un grand nombre de fois jusqu'à ce que l'on coupe manuellement l'alimentation. (f) On obtient alors une pointe de forme conique.

Avec cette méthode, la vitesse de gravure locale ne va donc dépendre que (1) de la géométrie du fil immergé et (2) de la concentration en ions hydroxyde ou de la tension appliquée. Pour la concentration en ions hydroxydes / tension appliquée, il semble évident que plus la concentration ou la tension sont élevées, plus la gravure est rapide. Pour la géométrie, la vitesse de

gravure locale est d'autant plus élevée que la surface d'échange est grande. Les parties saillantes sont donc gravées plus rapidement que les zones plates, ce qui a deux conséquences :

D'abord au niveau de la forme générale des pointes obtenues. On part d'un fil cylindrique dont l'extrémité présente des angles droits. Comme les angles sont gravés plus rapidement, on va tendre vers une pointe ayant une extrémité conique.

D'autre part au niveau des rayons de courbure que l'on peut obtenir. Supposons que l'on puisse obtenir un petit rayon de courbure. Alors, il s'agira d'une partie saillante et elle sera gravée plus rapidement que ce qui est autour. Au final, on ne peut donc obtenir que des pointes avec des rayons de courbures plutôt élevés ($> 200 \text{ nm}$).

L'arrêt de la gravure s'effectue au jugé. La pointe gravée n'étant pas la première, on a une idée de la valeur prise par le courant lorsque la pointe a atteint la forme souhaitée. On laisse donc la gravure se faire par elle-même jusqu'à ce que le courant soit légèrement supérieur à cette valeur de courant seuil (alarme sonore). Cette étape dure une trentaine de minutes. Lorsque ce courant seuil est atteint, on suit l'évolution de la forme générale de la pointe à l'œil et on coupe manuellement l'alimentation lorsque la forme souhaitée est atteinte. L'utilisation de cette méthode demande donc un utilisateur expérimenté, qui sait quand couper l'alimentation.

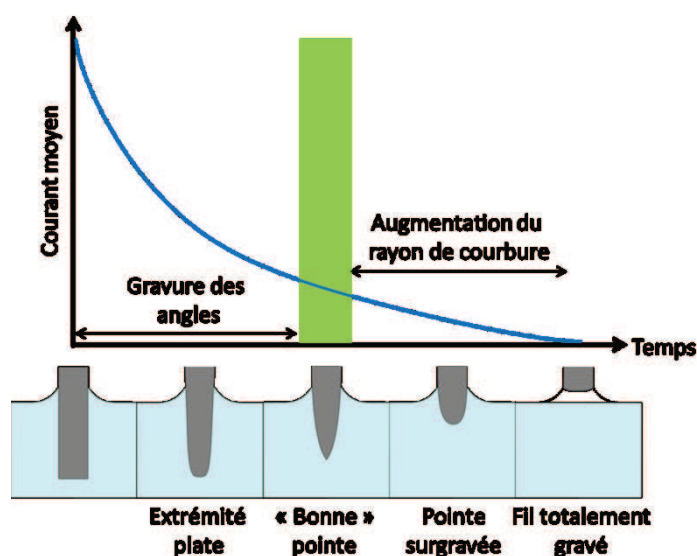


Figure A.3 : Evolution temporelle typique du courant traversant la cellule électrochimique dans le cas d'une gravure par courant alternatif. Le courant décroît de manière continue et régulière du fait de la diminution progressive de la surface du fil de tungstène en contact avec la solution. La zone verte correspond au moment idéal pour arrêter la gravure, la forme de cône est tout juste atteinte mais la pointe n'est pas encore surgravée.

Les pointes obtenues par cette méthode ont une forme de cône, avec un rayon de courbure et un angle d'ouverture relativement élevés. Elles sont aussi souvent asymétriques car la symétrie de la pointe dépend de la symétrie du fil avant la gravure. Si le fil est coupé de travers, on obtient une pointe asymétrique comme celle présentée en figure A.7.a et A.7.b.

A.4) Méthode de gravure par courant continu.

Une autre possibilité, utilisée dans le système que j'ai développé avec l'aide de Christophe David au LPN, est d'utiliser une gravure par courant continu. Pour cette gravure, la pointe est gardée à un potentiel positif (pointe = anode) tout au long de la fabrication. De fait, la réaction d'oxydation du tungstène métal en ions tungstates (VI), donc la gravure du fil, a lieu sans interruption. Cela a plusieurs conséquences sur la dynamique de gravure et la forme de la pointe :

D'une part, pour la partie du fil plongée dans la solution. Les ions tungstates sont chargés négativement, donc ils vont avoir tendance à rester à proximité du fil de tungstène, qui est à un potentiel positif. Ce faisant, ils vont former autour du fil une couche visqueuse, chargée négativement. Cette couche va (1) écranter le potentiel positif de la pointe, donc réduire l'attraction qu'exerce la pointe sur les ions hydroxyde en solution, et (2) compliquer le déplacement des ions hydroxydes de la solution vers le fil de tungstène. Le résultat est que la gravure de la pointe est d'autant plus lente que la couche d'ions tungstates sera épaisse. Or, cette couche n'a pas une épaisseur constante, puisqu'à cause de leur masse supérieure à celle de l'eau, les ions tungstates tendent à tomber au fond du bécher. On a donc une couche dont l'épaisseur augmente avec la profondeur. Il en résulte que la gravure est d'autant plus rapide que l'on est proche de la surface.

D'autre part pour la partie du fil située au niveau du ménisque d'eau. Dans le ménisque, la géométrie du système va limiter les possibilités de renouvellement des ions hydroxyde consommés par la gravure. Cela signifie que, une fois les ions hydroxyde initialement présents consommés, il va falloir attendre que d'autres ions remontent le ménisque avant de pouvoir continuer la gravure. Ainsi, si la vitesse de gravure en bas du ménisque est similaire à celle en solution, elle est quasiment nulle en haut du ménisque. Au final, la gravure est donc d'autant plus lente que l'on est haut dans le ménisque.

On a donc deux phénomènes dont la conjonction va favoriser une gravure localisée au niveau de l'interface air/liquide.

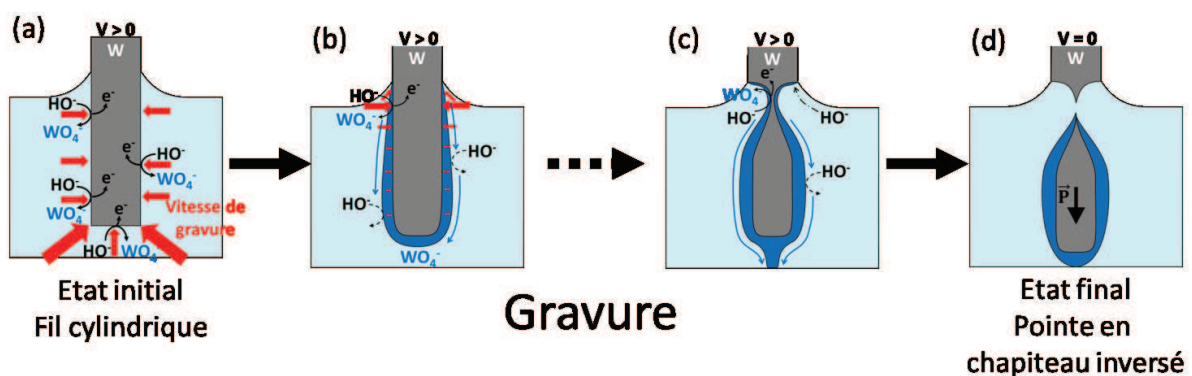


Figure A.4 : Principe de la gravure par courant continu. On plonge un fil de tungstène cylindrique dans une solution d'hydroxyde de sodium. (a) En appliquant un potentiel positif sur le fil, on va oxyder le tungstène en ions tungstates. (b) Ces ions tungstates vont rester à proximité du fil de tungstène et former une couche visqueuse qui va protéger la partie inférieure du fil de la gravure. (c) La gravure a donc principalement lieu au niveau de l'interface air/liquide. Cela amène à un amincissement localisé du fil de tungstène qui (d) finit par céder sous le poids de la partie immergée, non gravée. La pointe obtenue présente une forme très effilée, caractéristique de ce type de gravure.

Ainsi, dans le cas de la gravure par courant continu, on va obtenir un amincissement localisé du fil de tungstène au niveau de l'interface air/liquide (fig A.4). Il va donc arriver un moment à partir duquel le fil devient trop fin pour supporter le poids de la partie immergée qui n'a pas ou peu été gravée. A ce moment, le fil s'étire et casse brusquement au niveau de sa partie la plus fine (fig A.4.d). C'est cette rupture qui donne sa forme à l'extrémité de la pointe. Cette rupture soudaine du fil entraîne la perte d'une grande partie de la surface de l'électrode que constituait le fil de tungstène. Le courant qui traverse la cellule électrochimique chute alors brusquement (fig A.5). On va alors utiliser cette chute brutale du courant pour déterminer le moment de la fin de la gravure et couper le courant.

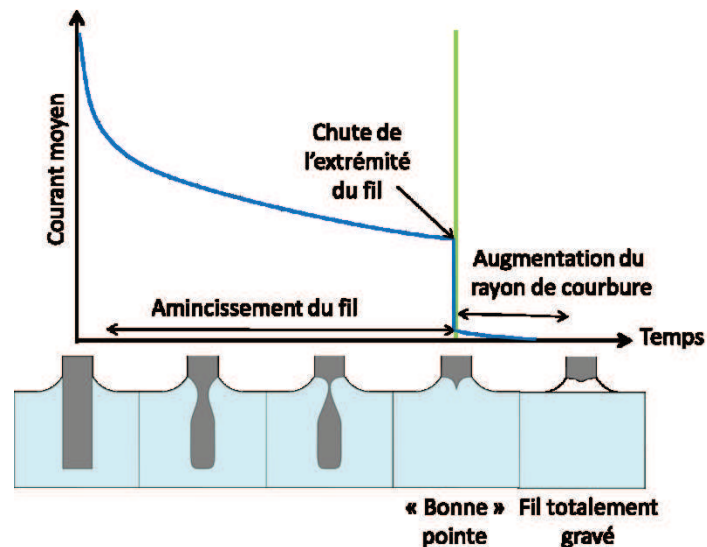


Figure A.5 : Evolution temporelle typique du courant traversant la cellule électrochimique dans le cas d'une gravure par courant continu. Au début de la gravure, le courant commence par décroître rapidement jusqu'à ce que la couche d'ions tungstates protectrice soit formée et isole une partie du fil, donc diminue la surface de l'électrode. Le courant décroît ensuite de manière lente et régulière jusqu'au moment où il chute brusquement. Cette chute est liée à la perte de la partie inférieure du fil et indique l'instant où la forme de la pointe est optimale.

Le seul problème est que, la pointe étant toujours au contact de la solution, elle continue à être gravée tant que le courant n'est pas coupé. Et ce d'autant plus vite que le rayon de courbure local est faible. On voit donc que, plus on attendra pour couper le courant, moins bon sera le rayon de courbure de la pointe. Si on coupe le courant manuellement, la sur-gravure de la pointe va pouvoir se poursuivre quelques secondes après la chute de l'extrémité du fil, ce qui est largement suffisant pour passer d'un rayon de courbure inférieur à 50 nm à un rayon de courbure supérieur à la centaine de nanomètres. Il faut donc développer un système électronique capable de détecter cette chute rapide du courant et de couper le circuit en moins de quelques millisecondes. Un tel circuit a été développé avec l'aide du service électronique de l'ISMO, en s'inspirant du système proposé par Nakamura et al.[2](fig A.6).

Ce circuit mesure le courant traversant la cellule électrochimique au cours du temps et coupe l'alimentation dès que sa valeur passe sous un certain seuil. La valeur précise de ce seuil n'a cependant quasiment aucune conséquence sur la forme de la pointe obtenue, contrairement au cas

de la gravure par courant alternatif. En effet, n'importe quelle valeur inférieure au courant avant la chute (~ 12 mA dans notre cas), et supérieure au courant après la chute (~ 2 mA) convient et donne le même résultat.

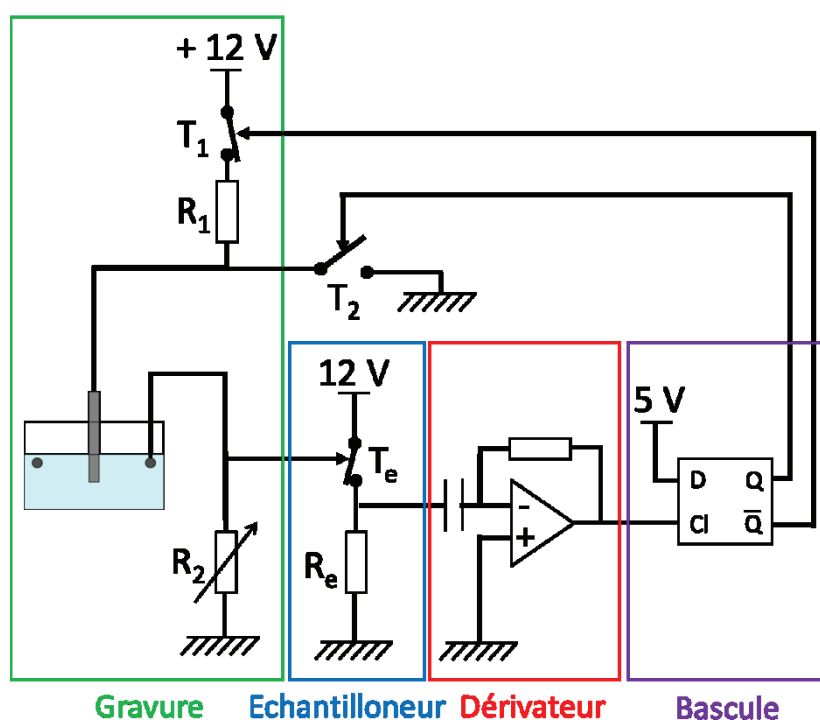


Figure A.6 : Schéma de principe du système électronique utilisé pour détecter la chute de l'extrémité du fil. T_1 , T_2 et T_e sont des transistors rapides utilisés comme interrupteurs contrôlés en tension. Un échantillonneur mesure la tension aux bornes d'une résistance R_2 variable. Cette résistance étant montée en série avec la cellule électrochimique, on mesure donc le courant traversant la cellule électrochimique. Lors de la chute de l'extrémité du fil, le courant traversant la cellule électrochimique, donc la tension aux bornes de la résistance R_2 , chute. L'interrupteur T_2 commute d'un état passant à un état bloquant. Il en résulte un passage brutal de 12 V à 0 V à l'entrée du dérivateur, qui va être transformé en pulse en sortie du dérivateur. Ce pulse est alors envoyé vers l'entrée horloge (Cl) d'une bascule électronique ce qui va faire passer sa sortie Q de 0 V à 5 V, et sa sortie \bar{Q} de 5 V à 0 V. En conséquence, l'interrupteur T_1 , qui contrôle l'alimentation en courant du circuit, devient bloquant, alors que l'interrupteur T_2 devient passant, mettant la pointe à la masse.

Les composants électroniques du circuit ont été choisis pour être les plus rapides possibles, et permettent d'obtenir un temps de réaction voisin de la centaine de nanosecondes. Ce temps très court permet d'obtenir des pointes ayant un rayon de courbure inférieur à 100 nm dans la majorité des cas (~ 90 %). Il est même possible de descendre jusqu'à 10 nm même avec un fil de tungstène polycristallin.

Notons que, de par sa conception, ce système ne permet pas d'appliquer une tension constante aux bornes de la cellule électrochimique puisque cette dernière est couplée en série avec une résistance. Ainsi, la résistance de la cellule électrochimique augmentant avec le temps, la tension appliquée à ses bornes va augmenter. On va alors commencer la gravure avec une tension voisine de 1 V, et la terminer avec une tension voisine de 6 V.

Avec cette méthode, la géométrie initiale de la pointe importe peu et même un fil coupé de travers donne une pointe symétrique. Cette contrainte sur la symétrie est en fait reportée sur le ménisque, et il faut s'assurer que ce dernier reste stable et symétrique tout au long de la gravure. De plus, comme les déchets de gravure ne sont pas éliminés au fur et à mesure, une étape de pré-gravure ainsi qu'un traitement après gravure sont nécessaires.

La pré-gravure consiste à lancer la gravure quelques secondes puis à l'arrêter manuellement. Elle permet d'éliminer les contaminants (molécules organiques, oxydes de tungstène solides...) présents sur le fil avant la gravure pour qu'ils n'aillent pas perturber le ménisque par la suite. Le traitement après gravure consiste en 2 à 3 rinçages successifs dans de l'eau distillée et de l'éthanol. Ces bains permettent de dissoudre les résidus d'hydroxyde de sodium présents à la surface de la pointe pour éviter qu'ils ne recristallisent une fois l'eau évaporée de la pointe. Ces bains peuvent si besoin être suivis d'un rinçage dans de l'acide fluorhydrique (HF, très dangereux) pour éliminer les éventuels résidus d'oxyde de tungstène solide (WO_3).

Les pointes obtenues avec cette méthode (fig A.7.c et d) présentent une forme effilée, avec un diamètre qui diminue rapidement à la base et qui est quasi constant à l'extrémité. Elles présentent donc une ouverture angulaire assez faible.

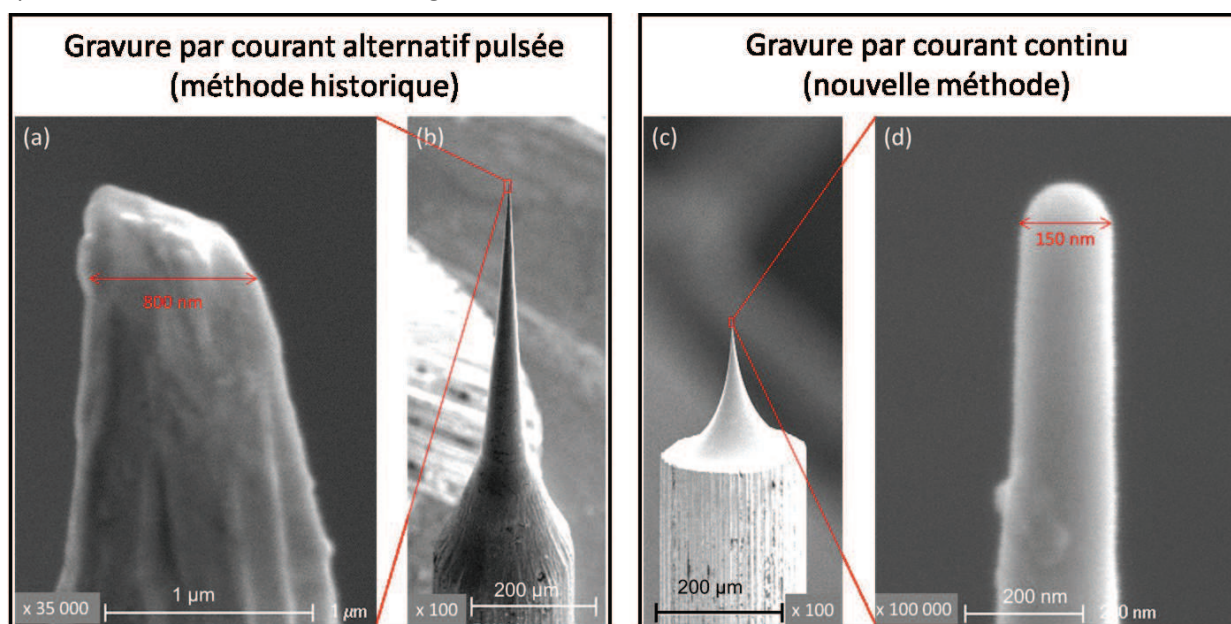


Figure A.7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes en tungstène obtenue lors d'une gravure par courant alternatif (a,b) et par courant continu (c,d). (b) Pour la gravure par courant alternatif, on obtient une longue pointe conique typique de ce type de gravure. (a) En agrandissant l'extrémité de la pointe, on constate qu'elle est relativement large et asymétrique. (c) Pour la gravure par courant continu, on obtient une pointe avec forme effilée caractéristique, dont (d) l'extrémité est bien symétrique et avec un rayon de courbure inférieur à 100 nm.

A.5) Influence des paramètres expérimentaux sur la forme de la pointe obtenue.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la géométrie de la pointe STM obtenue par gravure en courant continu. Les différents paramètres ainsi que leurs effets sont listés ci-dessous.

a) La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium. Comme dans le cas de la gravure par courant alternatif, plus la concentration en ions hydroxyde est élevée, plus la vitesse de gravure augmente.

Si la concentration en ions hydroxydes est trop faible, le taux de production d'ions tungstates n'est pas suffisant pour protéger l'ensemble de la partie immergée du fil de la gravure. Les quelques ions tungstates produits coulent au fond du bécher avant d'avoir pu former une couche protectrice suffisamment épaisse. On grave donc le fil sur une longueur plus importante ce qui donne en général des pointes très effilées donc fragiles.

Si la concentration est trop élevée, on accumule différents effets négatifs. D'abord, une gravure rapide est très sensible à tous les aléas de gravure (vibration du ménisque, formation d'une bulle qui protège le fil de la gravure,...) et est donc souvent synonyme de pointe asymétrique. Ensuite, plus on grave rapidement, plus on produit de bulles d'hydrogène au niveau de la contre-électrode. En temps normal, la distance entre le fil de tungstène et la contre électrode est suffisante pour que ces bulles éclatent à la surface avant d'atteindre le fil de tungstène. Mais si ces bulles sont trop nombreuses, elles commencent à former un tapis à la surface de la solution, si bien que certaines bulles peuvent venir perturber la stabilité du ménisque, donc la gravure. Enfin, il faut signaler que la soude peut s'acidifier au contact de l'air en intégrant du dioxyde de carbone. Et ce phénomène est d'autant plus rapide que la concentration en ions hydroxyde est élevée. Une solution très concentrée se conserve donc moins longtemps qu'une solution peu concentrée ce qui impacte la reproductibilité de la gravure.

b) La tension appliquée. Comme la concentration en ions hydroxyde, la tension appliquée va principalement jouer sur la vitesse de gravure.

Si la tension est trop faible, il se peut que la réaction d'oxydation du tungstène n'ait pas lieu ou qu'elle soit trop lente. Et comme dans le cas d'une concentration en ions hydroxyde trop faible, on aura des pointes effilées, donc fragiles.

Si la tension appliquée est trop élevée, on ne va plus pouvoir négliger la réaction d'oxydation de l'eau (en milieu basique, des ions hydroxyde) en dioxygène au niveau du fil de tungstène (A.d). Comme cette réaction génère un gaz, il va y avoir formation de bulles autour du fil de tungstène. Ces bulles vont d'une part disperser la couche d'ions tungstates protectrice, et d'autre part remonter à la surface et perturber le ménisque, ce qui empêche de graver correctement la pointe.

c) La longueur du fil immergée va être déterminante lors de la dernière étape de la gravure, à savoir la rupture du fil. En effet, la masse suspendue sous le fil juste avant sa rupture est d'autant plus

grande que l'on a immergé le fil. Or, plus cette masse est grande, plus on tire sur le fil, et plus il s'étire avant de rompre.

Si on immerge trop le fil, la traction exercée sur le fil est telle que l'on obtient une pointe très effilée, donc fragile.

Si on n'immerge pas assez le fil, la masse est trop faible pour provoquer la rupture du fil sous son propre poids. Cette rupture du fil a certes toujours lieu, mais cette fois, elle n'est due qu'à la gravure électrochimique qui amincit petit à petit le fil. La conséquence est que le courant ne chute pas brutalement lors de la rupture mais varie de manière lente et continue. Il est donc impossible de détecter la fin de la gravure avec le système électronique, et on obtient des pointes courtes et avec un rayon de courbure élevé.

d) La forme du ménisque va déterminer le rapport d'aspect et la symétrie de la pointe STM.

Cela est relié au fait que la gravure est la plus rapide juste en bas du ménisque. Si bien que la longueur de la pointe STM en fin de gravure est quasiment égale à la hauteur du ménisque au début de la gravure. Et si le fil n'est pas immergé verticalement, la hauteur du ménisque n'est pas la même tout autour du fil, donc la pointe sera pas symétrique.

A.6) Résumé.

Les différents éléments discutés dans cette annexe sur la gravure de pointes STM en tungstène sont résumés dans le tableau A8 et illustrés avec les paramètres expérimentaux utilisés pour les 2 montages utilisés dans l'équipe Nanosciences de l'ISMO. Les avantages de la méthode de gravure par courant continu pour la fabrication des pointes STM en tungstène utilisées pour l'excitation de plasmons de surface γ sont signalés en gras. Il s'agit principalement des caractéristiques géométriques des pointes, qui sont symétriques donc permettent une excitation isotrope de plasmons de surface et qui présentent un faible rayon de courbure donc permettent d'imager et d'exciter des nano-objets plasmoniques (dimensions 10 – 100 nm) avec une bonne résolution spatiale (~ 10 nm). Un dernier avantage non négligeable dans le cas du travail à l'air est le temps nécessaire à la gravure. En effet, les pointes en tungstène s'oxydant en quelques jours, il est agréable de ne pas passer trop de temps pour graver une pointe.

| | Gravure par courant alternatif et pulsé | Gravure par courant continu |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Solution de gravure | Soude à 2 mol/L dans solution à 35% de glycérol | Soude à 5 mol/L |
| Tension de gravure | Pulses de 150 ms toutes les 2,5 s Tension de 10 V | DC – 1,5 V à 6 V |
| Courant de gravure à t = 0 | 58 mA | 28 mA |
| Pré-gravure | Inutile | Immersion de ~ 5 mm du fil Gravure pendant quelques secondes |
| Longueur de fil immergée | Typ. quelques mm | 1,5 à 2 mm |
| Rayon de courbure de l'extrémité | Supérieur à 200 nm | Inférieur à 100 nm Au mieux, 10 nm |
| Angle d'ouverture de l'extrémité | Dépend du rapport d'aspect Typ. > 15° | Typ. < 10° |
| Symétrie de la pointe | Dépend de la symétrie du fil immergé. Souvent asymétrique | Dépend de la symétrie et de la stabilité du ménisque. Souvent symétrique |
| Longueur de la pointe | Comparable à la longueur du fil immergé. Typ. 1 mm | Comparable à la hauteur du ménisque. Typ. moins de 0,3 mm |
| Temps de gravure | ~ 45 minutes | ~ 10 minutes |
| Post-gravure | 1 rinçage à l'eau / éthanol pour éliminer la soude | 2/3 rinçages à l'eau / éthanol Si besoin, 1 rinçage au HF |

Typ. = typiquement

Tableau A.8 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux et des résultats obtenus avec les 2 systèmes de gravure de pointes STM en tungstène disponibles dans l'équipe Nanosciences Moléculaires de l'ISMO. Les données en gras représentent les améliorations utiles pour la gravure des pointes STM en tungstène utilisées pour l'excitation de plasmons de surface à l'aide d'un STM à l'air.

Références :

- [1] T. Wang, "Excitation électrique de plasmons de surface avec un microscope à effet tunnel," Thèse, 2012.
- [2] Y. Nakamura, Y. Mera, and K. Maeda, "A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, no. 8, pp. 3373–3376, 1999.

D'autres références pouvant intéresser le lecteur :

- [3] L. Anwei, H. Xiaotang, L. Wenhui, and J. Guijun, "An improved control technique for the electrochemical fabrication of scanning tunneling microscopy microtips," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, no. 10, pp. 3811–3813, 1997.
- [4] S. L. Toh, H. Tan, J. C. Lam, L. C. Hsia, and Z. H. Mai, "Optimization of AC Electrochemical Etching for Fabricating Tungsten Nanotips with Controlled Tip Profile," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 1, p. E6, 2010.
- [5] A.-S. Lucier, "Preparation and characterization of tungsten tips suitable for molecular electronics studies," McGill University, 2004.
- [6] S. Ernst, "Optimisation of the preparation process for tips used in scanning tunneling microscopy," Technische Universität Dresden, 2006.

Excitation électrique locale de nanostructures plasmoniques par la pointe d'un microscope à effet tunnel

Nous utilisons un microscope à effet tunnel (STM) associé à un microscope optique inversé pour l'excitation et la détection des plasmons de surface propagatifs et/ou localisés. L'excitation de ces plasmons est assurée par passage d'un courant tunnel inélastique entre la pointe du STM et la surface d'un film métallique mince (épaisseur de 50 nm) d'or ou d'argent déposé sur une lamelle de verre. Les fuites radiatives des plasmons de surface propagatifs et la lumière émise par les plasmons localisés dans le substrat de verre sont collectées par un microscope optique via un objectif à immersion. Il est alors possible de déterminer la distribution spatiale et angulaire des émissions issues de ces plasmons de surface excités par STM, ainsi qu'à leur distribution en longueurs d'onde.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au fonctionnement et à l'émission de lumière sous la pointe d'un microscope à effet tunnel fonctionnant à l'air. Nous montrons que la présence d'eau adsorbée au sein de la jonction tunnel, associée à la boucle d'asservissement du STM induit un mode de fonctionnement oscillant et périodique du STM sans lequel il serait difficile d'exciter les plasmons de surface.

Ensuite, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la directivité des plasmons de surface propagatifs excités par STM en excitant localement un nanofil d'or déposé sur le film d'or. L'étude détaillée de cette directivité nous a permis de démontrer que, contrairement au cas du nanofil d'or déposé sur verre, un nanofil d'or déposé sur film d'or ne se comporte pas comme un résonateur Fabry Pérot. Nous avons proposé un modèle simple dans lequel le nanofil est assimilé à un réseau linéaire d'antennes. Ce modèle permet de rendre compte des structurations spectrales et spatiales des plasmons de surface sur le film d'or résultant de l'ajout du nanofil d'or.

Puis, nous avons étudié le couplage entre des nanofibres organiques fluorescentes (structures excitoniques) et les plasmons de surface propagatifs d'un film métallique d'or ou d'argent sur lequel ces nanofibres sont déposées. Nous avons ainsi montré que (i) la fluorescence de la nanofibre peut exciter des plasmons de surface à la surface du film d'or, (ii) la nanofibre organique agit comme un guide d'onde plasmonique et (iii) qu'il est possible d'injecter des plasmons de surface propagatifs du film excités par STM dans ces modes guidés par la nanofibre. D'autre part, en étudiant la figure d'interférences dans le plan de Fourier, nous avons pu confirmer que l'émission du dipôle sous la pointe STM et les plasmons de surface propagatifs excités par STM sont cohérents, donc issus du même événement tunnel.

Enfin, nous discutons les effets du couplage entre des nanocristaux semiconducteurs (quantum dots) individuels et un monofeuillet de graphène. Nous montrons que la présence du graphène réduit d'un facteur ~ 10 la durée de vie de l'état excité des quantum dots déposés sur graphène par rapport aux quantum dots déposés sur verre. Pour les quantum dots déposés sur graphène, il résulte de cette réduction de la durée de vie de l'état excité, une baisse de l'intensité de fluorescence et une réduction du phénomène de scintillement avec un temps de résidence dans un état brillant globalement plus long que pour les quantum dots déposés sur verre.

Les différents résultats obtenus au cours de cette thèse permettent de mieux comprendre l'excitation de plasmons de surface avec un microscope à effet tunnel, le couplage entre nanostructures plasmoniques et le couplage entre une structure plasmonique et une nanostructure excitonique. Ils ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de nanodispositifs hybrides plus complexes liants plasmons et excitons et contrôlés électriquement.

Mots clés : STM, plasmons de surface, nanofil, nanofibre, quantum dots, graphène

Local electrical excitation of plasmonic nanostructures with a scanning tunnelling microscope.

We use a scanning tunnelling microscope (STM) to excite propagating and/or localised surface plasmons on a thin metallic film (50 nm thick) made of gold or silver deposited on a glass substrate. The leakage radiation of these STM-excited propagating surface plasmons, and the light emitted by localized plasmons into the glass substrate are collected by an inverted optical microscope equipped with an oil immersion objective. Using this setup, it is possible to image both the spatial and angular distribution of the light emitted into the glass substrate on a cooled-CCD. Sending this light to a spectrometer, it is also possible to obtain the wavelength distribution of these STM-excited plasmons.

In this manuscript, we discuss the different operation modes of an STM in air. We show that the thin water layers adsorbed on both the STM tip and sample, along with the STM feedback loop, may give rise to an oscillatory mode of operation. Moreover, this mode turns out to be the most efficient one for plasmon excitation with a STM in air.

We then show that, when the STM tip is used to locally excite plasmons on a gold nanowire deposited on a gold film, propagating surface plasmons may be preferentially launched along the nanowire axis. Precise understanding of this directivity allows us to demonstrate that, when deposited on a gold film, gold nanowires do not behave as Fabry-Perot resonators, but may be described quite accurately with a one dimensional antenna array model. With this model, it is thereby possible to explain the complex spatial and spectral characteristics of the STM-excited plasmons on the gold film after the addition of the nanowire.

Next, we focus on the coupling between fluorescent organic nanofibres (excitonic nanostructures) and propagating surface plasmons on a metallic film (either gold or silver). We show that when the nanofibres are deposited on the metallic film, (i) their fluorescence can excite propagating surface plasmon, (ii) the nanofibre can act as a plasmonic waveguide, and (iii) it is possible to inject surface plasmons propagating onto the metallic film into the guided plasmonic modes of the nanofibre. Moreover, by studying Fourier space images, we confirmed that the vertical dipole localised under the STM tip and the STM-excited propagating surface plasmons are coherent.

We finally study the coupling between individual semiconducting nanocrystals (quantum dots) and a graphene monolayer deposited on a glass substrate. We show that, when deposited on graphene, the fluorescence lifetime of the quantum dots is about 10 times shorter than for the quantum dots deposited on bare glass. This leads to a weaker fluorescence signal and reduced blinking behaviour with longer time spent into a bright state.

These results improve our understanding of the STM excitation of surface plasmons. They also provide information on the coupling between plasmonic nanostructures and between plasmonic and excitonic entities. In particular, these results are a promising step toward the conception and the realisation of complex electrically driven hybrid plasmonic/excitonic nanodevices.

Keywords : STM, surface plasmon, nanowire, nanofiber, quantum dots, graphene